

NanoHIPS

als schlagzähmodifizierter

Thermoplast

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Thomas Portl
aus Bensheim

Referent:

Prof. Dr. M. Rehahn

Korreferent:

Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Tag der Einreichung:

23. Mai 2011

Tag der mündlichen Prüfung:

04. Juli 2011

Darmstadt 2011

D17

Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn Dr. G.P. Hellmann für das interessante Thema.

Frau Dr. Edith Hellmann danke ich herzlich für die Einführung in die Thematik.

Ich danke allen Kollegen und Mitarbeitern im Deutschen Kunststoff-Institut und im Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt für das gute Arbeitsklima und die vielfältigen Hilfestellungen.

Besonderen Dank gebührt Silvana Kamutzki und den HiWis Theresa Vlasicova, Markus Mazurowski und Daniel Canto.

Christoph Brinkmann danke ich für die Unterstützung bei den zahlreichen GPC-Messungen und Reinhold Damko für die mechanischen Prüfungen.

Herrn Peter Wagner (Firma Zeiss) danke ich für die Wartungen am TEM.

Herr Lothar Kalbfleisch und Herrn Georg Hofmann von der Werkstatt der Angewandten Physik danke ich für die Anfertigung meiner Sonderbauten.

Herrn Dr. Christian Schade und Dr. Konrad Knoll (beide BASF) danke ich herzlich für die Herstellung und Überlassung der Polybutadiene.

Vor allem danke ich meiner Freundin Evi Schwöbel für alles.

Besonderen Dank möchte ich meinen Eltern abstaten, die mir über meinen gesamten Lebens- und Studienweg immer zur Seite standen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Fließen von Thermoplasten unter Zug	8
1.2	Crazing und Fließen von Thermoplasten	13
1.3	Mechanik dünner Schichten	15
1.4	Drei- und Multiblockcopolymere	23
1.5	Hochschlagzähes Polystyrol (HIPS)	27
1.6	Ziel der Arbeit	36
2	Pfropfcopolymerisation: Grafting-From	39
2.1	Komponenten	39
2.2	Polybutadien (BR)	41
2.3	Styrolpolymerisation	42
2.4	Pfropfcopolymerisation im BR/S-System	46
2.5	Initiator und Verfahren	49
2.6	Statistik der Pfropfung	52
2.7	Phasenstrukturen	53
3	Substanzen, Reaktionen und Analytik	55
3.1	Polybutadiene (BR)	56
3.2	Pfropfcopolymerisationen	59
3.2.1	Batch-Prozess	62
3.2.2	Konti-Prozess	64
3.2.3	Umsatz p	65
3.2.4	Trennungsgang der Produktgemische	68
3.2.5	GPC: Molmassenverteilung und Massenverhältnis	72
3.3	Filme und Spritzgusskörper	75
3.3.1	Filme	75
3.3.2	Extrusion und Prüfkörper	76
3.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	78
3.5	Mechanik	81
3.5.1	Zugdehnungsversuche	81
3.5.2	Mikromechanik	82
4	Erstes Pfropfprodukt: Batchverfahren	84

5 Optimierung der Pfropfprodukte	90
5.1 Lange PS-Ketten	90
5.2 Wenig Styrolüberschuss	100
5.3 Kurze BR-Ketten	104
6 Thermodynamik	107
6.1 TD-Filme	107
6.2 Extrakte	114
6.3 Transparenz	119
7 Mechanik	120
7.1 Phasenstrukturen und Zugdehnungsverhalten	120
7.2 Versagensverhalten	128
8 Zusammenfassung	132
Anhang A: Geräte und Software	134
Anhang B: Eigene Entwicklungen	136
Anhang C: Festigkeitshypothesen	138
Literaturverzeichnis	141

Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
BHT	Butylhydroxytoluol (2,6-Di-t-butyl-p-kresol)
BPO	Benzoylperoxid
BR	Butylrubber (Polybutadien)
BRgPS	Pfropfcopolymer von PS auf BR
BuLi	Butyllithium
E	Elastizitätsmodul
EP	Poly(ethylene-co-propylene) Copolymer
EPS	expanded polystyrene (aufgeschäumtes Polystyrol)
g	Pfropfastanzahl
G	Pfropfastanzahl g ohne g=0
gBR	Polybutadienrückgrad des BRgPS
GPC	Gelpermeationschromatographie
gPS	Polystyrolast des BRgPS
$G_{T>T_g}$	Plateau-Modul über T_g
hBR	Homopolybutadien
HIPS	High-Impact-Polystyrene (Hochschlagzähes Polystyrol)
hPS	Homopolystyrol
IS	in-situ
k_{BR}	Ratenkonstante für PS-Pfropfast
k_S	Ratenkonstante für hPS
M_{bc}	Molmasse der Gesamtkette
MEK	Methyl-Ethyl-Keton
M_{mic}	Molmasse des mizellbildenden Blocks
M_{nPS}	zahlenmittleres Molekulargewicht des PS
p	Umsatzparameter
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
R	Eduktverhältnis S/BR (nur Gl. 1.6: Allgemeine Gaskonstante)

RI	Brechungsindex Detektor
S	Styrol
SAN	Styrol-Acrylnitril-Copolymer
SB	Styrol-Butadien
SBR	Styrol-Butadien-Rubber (Styrol-Butadien Kautschuk)
SBS	Styrol-Butadien-Styrol-Copolymer (Dreiblockcopolymer)
TD	thermodynamisch (bevorzugt)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
T_g	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TPE	Thermoplastische Elastomere
TTT	Transparent tough thermoplastic (Transparenter schlagzäher Thermoplast)
UV	UV Detektor (254 nm)
ν	Poisson-Verhältnis (Querkontraktionszahl)
σ	Zugspannung
ξ	Selektivität
ϕ	Volumenanteil

1 Einleitung

Zu den Styrolpolymeren zählen vor allem die Thermoplaste Polystyrol (PS) und die Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN) sowie die Styrol-Butadien-Kautschuke (SBR), deren Bausteine in Abb. 1.1 formuliert sind.

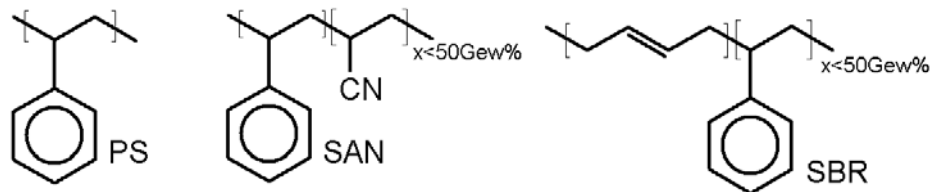


Abb. 1.1. Polystyrol (PS), Styrol-Acrylnitril-Copolymer (SAN), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

PS zeichnet sich unter den Thermoplasten durch besondere Steifigkeit aus (Elastizitätsmodul $E = 3.5 \text{ GPa}$). Es ist amorph und transparent, wobei es wegen seiner hohen Brechzahl ($n = 1.59$) Licht besonders brilliant reflektiert. Anwendungsgebiete mit großen Märkten sind Verpackungen (Becher und Stützsäume), Spielzeuge und Plattenware (Abb. 1.2). Da PS ölempfindlich ist, wurde für den Einsatz in Autos, Flugzeugen, Maschinen und Apparaturen das polarere und daher ölempfindlichere SAN entwickelt. PS und SAN sind bis $\cong 100 \text{ }^\circ\text{C}$ thermostabil.

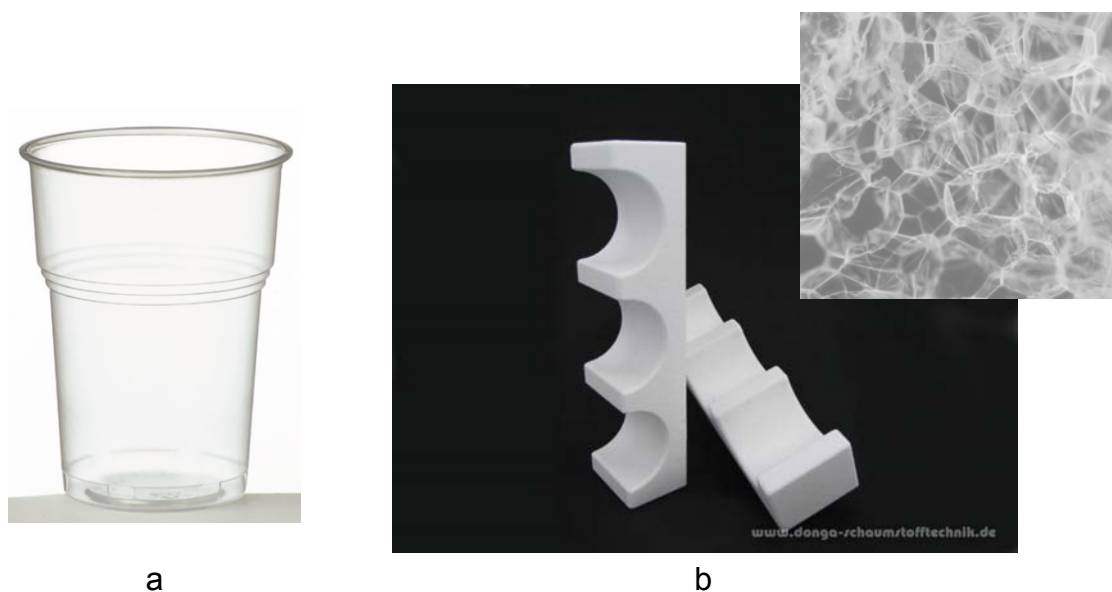


Abb. 1.2. Polystyrol: (a) Standard, (b) Schaum (EPS, Styropor®)

Leider sind beide Kunststoffe sehr spröde, vor allem das PS selbst. Wenn PS gezogen wird, entwickelt es schon nach wenigen Prozent Dehnung *Spannungsrisse* (crazes) [1-4]. Der Prüfstab in Abb. 1.3a ist von solchen Crazes durchzogen. Wie die transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahmen in Abb. 1.3b zeigen, stellen die Crazes Risse dar, deren Flächen durch submikroskopisch feine, verstreckten PS-Fibrillen verbunden sind. Bei Überlastung reißen die Fibrillen auf und der Prüfstab versagt durch Sprödbbruch (Abb. 1.3c). In Abb. 1.4 sind zerrissene Craze-fibrillen in einer Bruchfläche zu sehen.

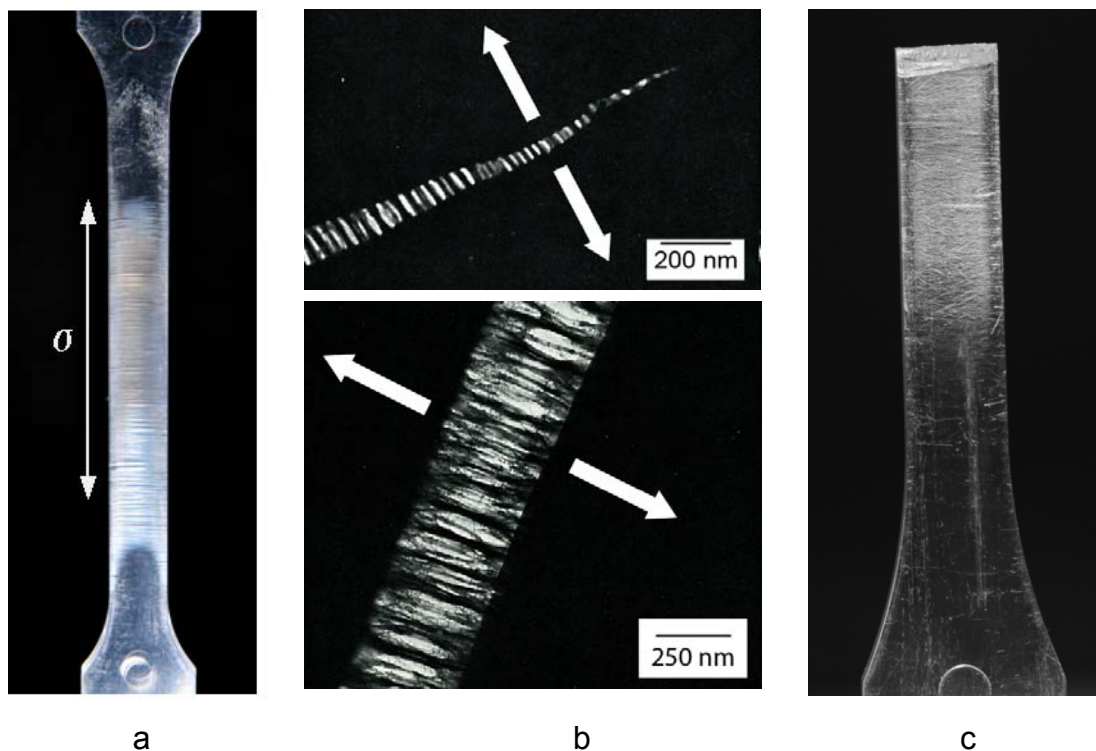
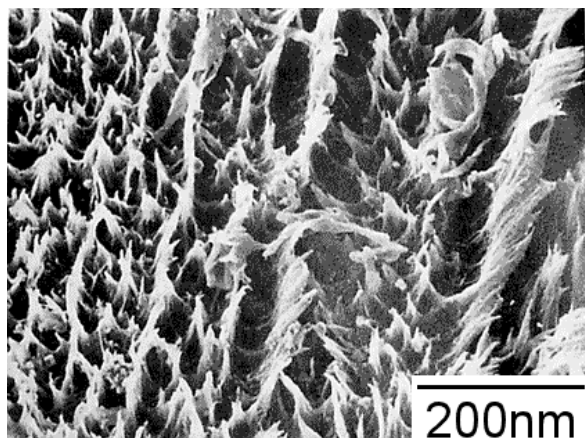


Abb. 1.3. Crazes im Polystyrol: (a) Zugstab mit Crazes senkrecht zur Zugrichtung (σ), (b) Fibrillen im Craze in Zugrichtung [5], (c) gebrochener Prüfstab mit Crazes

Abb. 1.4.
Rasterelektronenmikroskop:
Zerrissene Craze-fibrillen
in einer PS-Bruchfläche [6], [7]



Schon früh wurde festgestellt, dass man PS und SAN mechanisch stabiler gestalten kann:

- Erstens sind verstreckte Folien, in denen die PS-Ketten orientiert sind, sehr fest, zum Beispiel in den Wänden von tiefgezogenen Bechern (Abb. 1.2a).
- Zweitens bewährt sich PS-Schaum (Styropor[®], Abb. 1.2b) als fester Schlag-schutz. Die hochporöse Schaumstruktur (< 3 Vol% PS) wird von dünnen PS-Lamellen aufgebaut, die sich leicht verbiegen.
- Drittens sind auch dickwandige Formkörper schlagzäh, wenn sie mit mikroskopi-schen Elastomerendomänen (schwarze Strukturen in Abb. 1.5b und Abb. 1.6) durchsetzt werden.

Vor allem die Elastomermodifizierung hat nach dem zweiten Weltkrieg die Zukunft der Polystyrole als Massenkunststoffe gefestigt. Der bruch sichere Lego[®]-Baustein aus ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer) in Abb. 1.5a bricht unter Zug oder Schlag nicht spröde, weil die SAN-Matrix submikroskopische Latexperlen aus Polybutadien (BR) enthält (Abb. 1.5b). Die elastomeren BR-Perlen verkleinern die Crazes auf die Mikrometerskala und hindern sie am Wachstum.

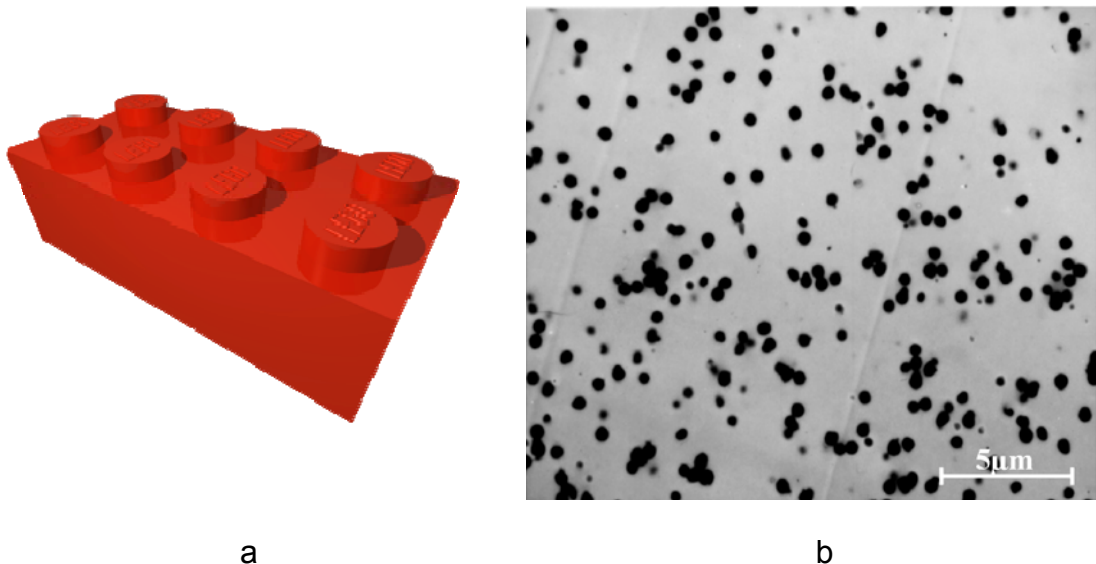


Abb. 1.5. ABS: (a) der legendäre Lego[®]-Baustein und (b) seine Mikrostruktur

Im PS üben größere, mikrometergroße BR-Domänen die gleiche Wirkung aus. Wie Abb. 1.6a zeigt, sind die Domänen zellular aufgebaut. Sie stellen Aggregate von PS-Vesikeln mit einer dünnen BR-Hülle dar (Abb. 1.6b). Diese Zellaggregate wurden als *Salamidomänen* berühmt. Das durch BR modifizierte PS wird weltweit als hochschlagzähes PS (high-impact polystyrene, HIPS) vermarktet und findet Verwendung zum Beispiel bei Gehäusen (Telefone, Computer, Fernsehgeräten) und als Verkleidung im Innenraum von Kühlschränken.

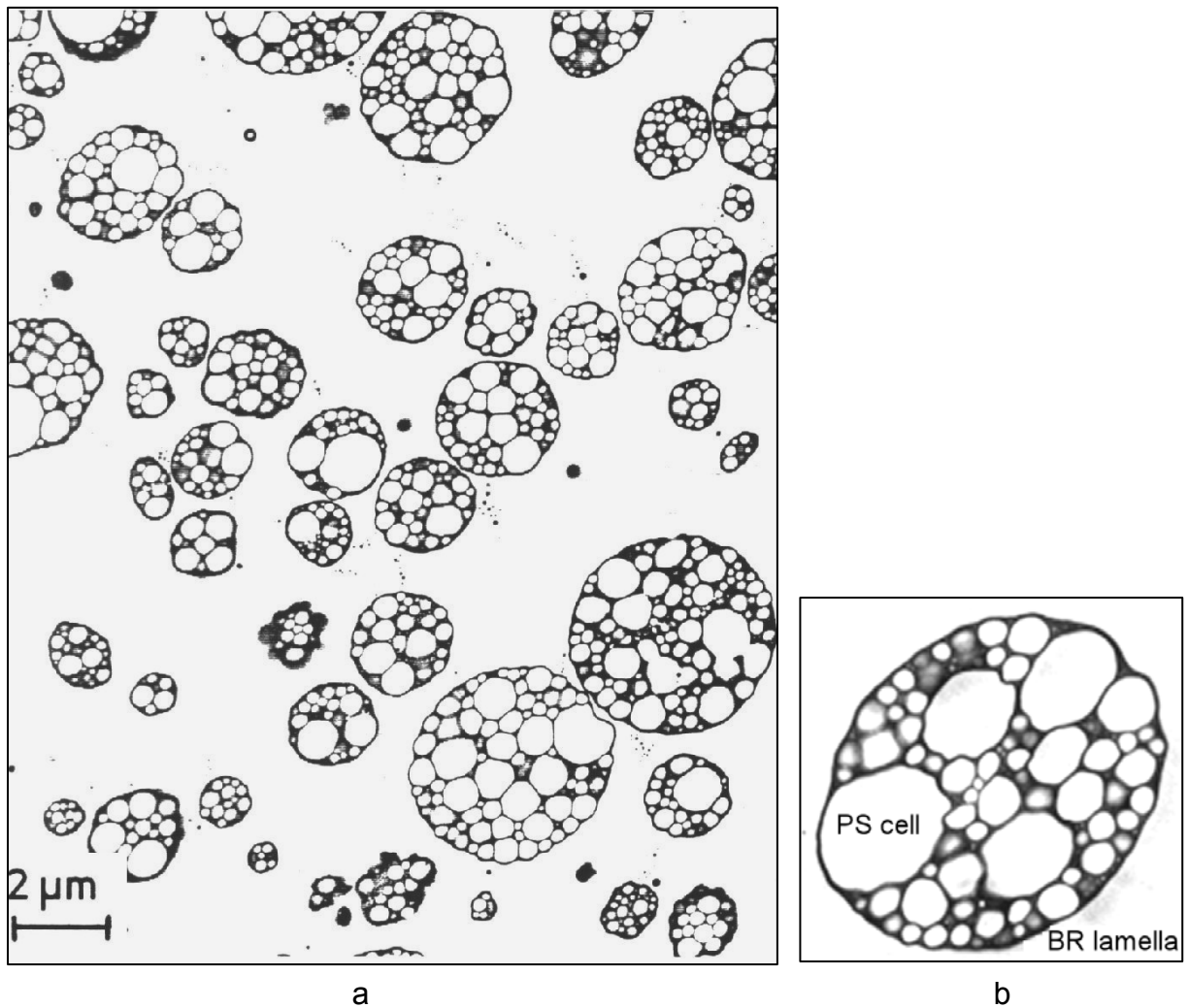
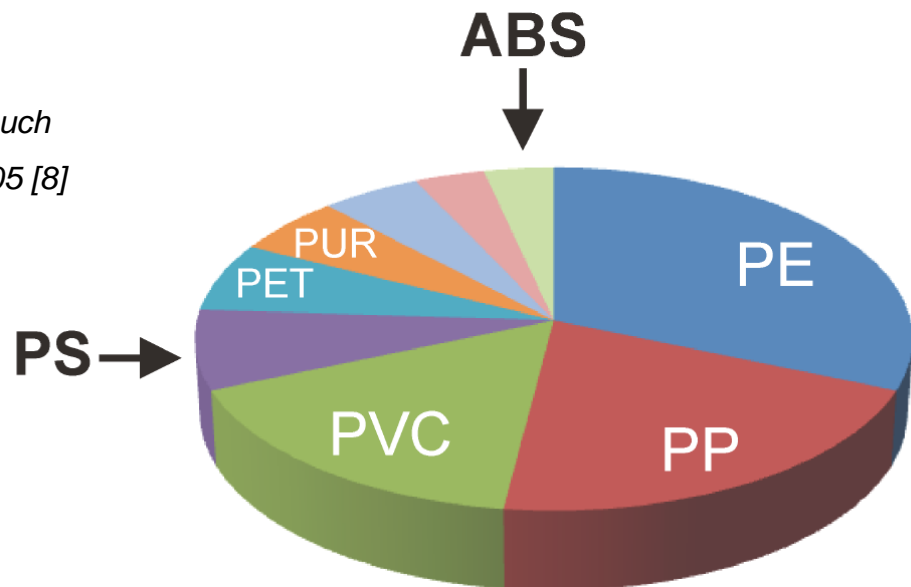


Abb. 1.6. Salami-Morphologie von HIPS

(a) Domänen, (b) Aggregat aus PS-Vesikeln (vergrößerte Darstellung)

ABS und HIPS dominieren heute die Polystyrole (Abb. 1.7). Fast das gesamte SAN wird als ABS gestaltet und über die Hälfte des PS als HIPS. Der weltweite Verbrauch an Polymeren wird zu 10% mit Polystyrol und seinen Derivaten bestritten.

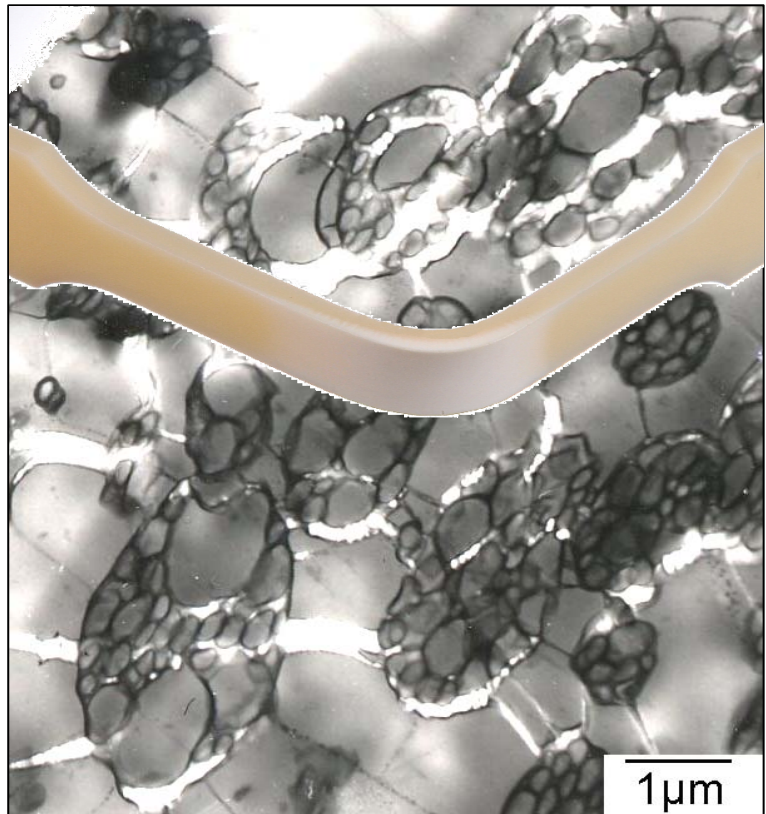
Abb. 1.7.
Weltweiter Verbrauch
an Polymeren 2005 [8]



In dieser Arbeit spielt ein modifiziertes HIPS die Hauptrolle. HIPS ist viel dehnbarer, biege- und schlagfester als PS selbst. Wie Abb. 1.8 dokumentiert, kann ein HIPS-Prüfstab stark gebogen werden. In der gedehnten Außenbiegung färbt er sich schneeweiß, bricht aber nicht. Dieses Verhalten ist den Mikrocrazes zwischen den Domänen zuzuschreiben. In Abb. 1.8 ist zu sehen, dass in der PS-Matrix winzige Mikrocrazes von einer Domäne zur anderen laufen, wobei die Domänen auch aufreißen, also kavitieren. Die Domänen stoppen die Crazes und hindern sie am Wachsen. Zugleich vervielfachen sie sich, bis der Formkörper von Myriaden von Mikrocrazes durchsetzt ist, ohne zu brechen. Etwas irreführend wird dieses ungewöhnliche Phänomen oft als *Weißbruch* bezeichnet.

Leider ist HIPS wegen seiner mikrometergroßen Salamidomänen nicht transparent wie das PS selbst. Vorzuziehen wären PS-Derivate, die schlagzäh und dennoch transparent sind, sowohl vor als auch nach der Deformation. In dieser Arbeit wurde deshalb der Frage nachgegangen, ob PS mit einem möglichst einfachen Verfahren so schlagzäh modifiziert werden kann, dass es transparent bleibt.

Abb. 1.8.
 Gebogener Prüfstab aus HIPS,
 auf der Außenseite durch
 Crazes schneeweiß
 und transmissionselektronen-
 mikroskopische Aufnahmen
 von Mikro crazes zwischen
 den Domänen und Kavitation
 der Domänen selbst
 [9-30]



Das Ziel ist es, einen transparenten, schlagzähen Thermoplasten, englisch *transparent tough thermoplastic (TTT)*, herzustellen. Das bisherige Paradebeispiel eines TTT ist das Polycarbonat (PC). Wie der verknotete Prüfstab in Abb. 1.9 beweist, übersteht PC extreme Deformationen und bricht auch nicht unter starkem Zug oder Schlag, weshalb es zum Beispiel für Schutzbrillen, schusssichere Scheiben und CDs verwendet wird. PC ist wie PS amorph und transparent. Auf Spannungen reagiert es aber nicht mit Crazing, sondern mit homogenem Fließen (yielding, Kap. 1.1).

Im Folgenden wird erst der Mechanismus des Fließens in Polymeren unter Zug beschrieben. Dann wird die Mechanik dünner Schichten diskutiert, die fließfähiger sind als dickschichtige Körper. Daraus wird der Ansatz dieser Arbeit abgeleitet: Mit einem veränderten HIPS-Verfahren sollten TTT-PS-Typen hergestellt werden.

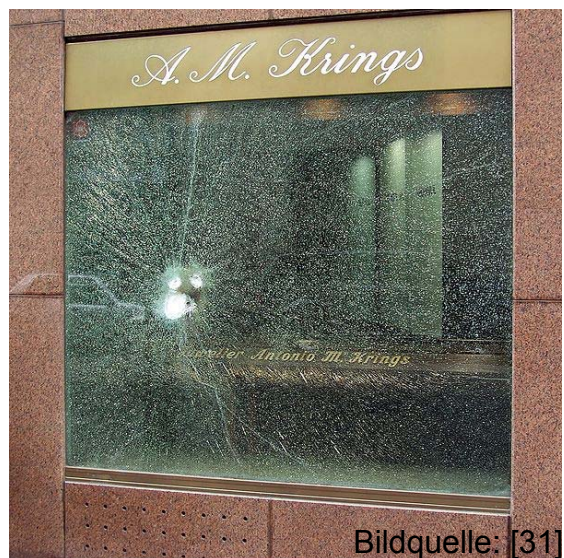
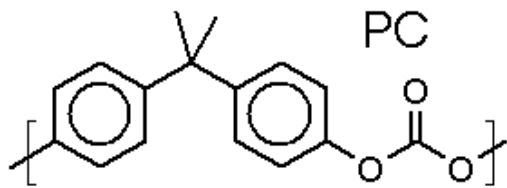


Abb. 1.9. Polycarbonat: ein verknoteter Prüfstab, Compact-Disc, Schutzbrille und schusssichere Schaufensterscheibe

1.1 Fließen von Thermoplasten unter Zug

Duktile Thermoplaste wie PC geben unter Zug bei wenigen Prozent Dehnung nach und verformen sich plastisch. Die Zugdehnungskurve des PC in Abb. 1.10a zeigt, dass an einem Fließpunkt (yield point σ_y , ε_y) eine Grenze erreicht wird, jenseits der sich der Prüfstab unter fast konstanter Spannung σ verstreckt. Erst bei ungefähr doppelter Länge ε_b bricht er. Die Fläche unter der Zugdehnungskurve entspricht dem Integral $\Sigma(\sigma_b \varepsilon_b)$, das die vom Prüfstab aufgenommene mechanische Energie beschreibt. PC nimmt sehr viel Energie auf und ist deshalb so schlagzäh.

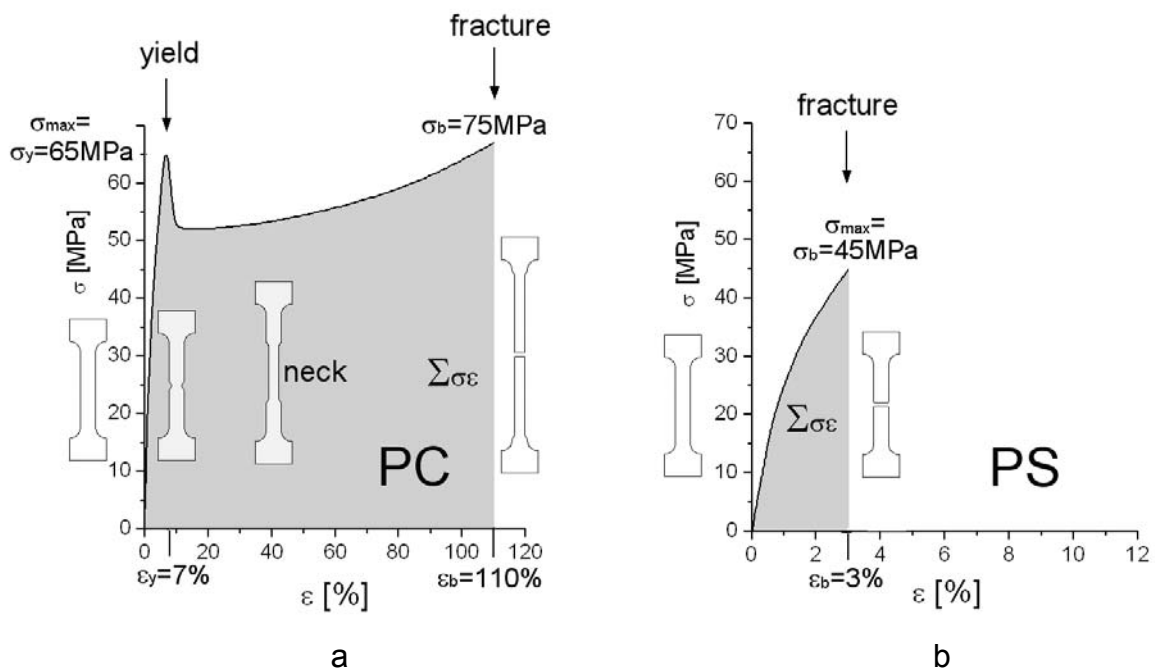


Abb. 1.10. Zugdehnungs-Diagramme (a) Polycarbonat, (b) Polystyrol, mit Zeichnungen der Verformung des Stabs bis zum Bruch, graue Flächen: Integral $\Sigma \sigma \varepsilon$ der aufgenommenen Energie

Spröde Thermoplaste wie PS können dagegen nur wenig mechanische Energie aufnehmen. Wie Abb. 1.10b zeigt, bricht PS frühzeitig, ohne einen Fließpunkt zu erreichen.

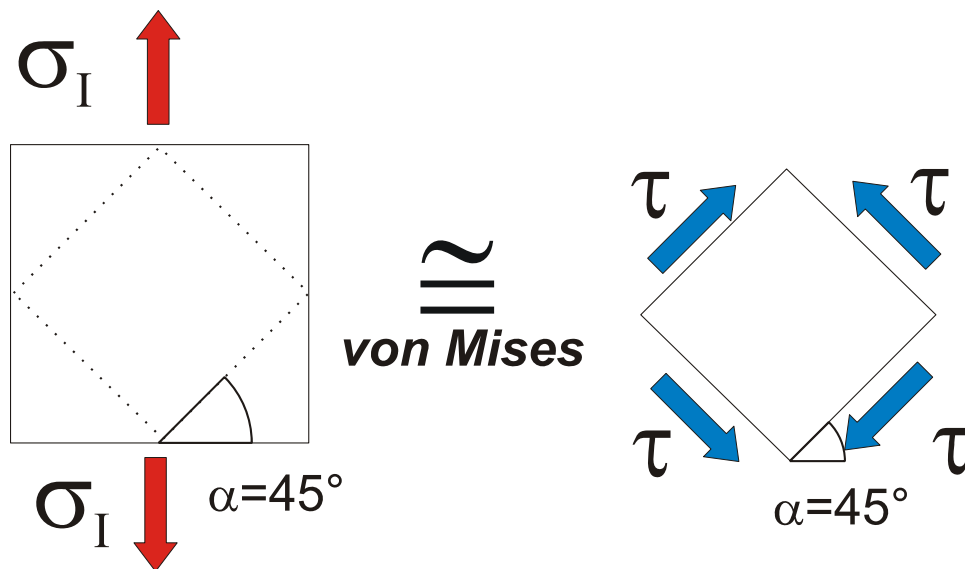
Für die Diskussion des Versagensverhaltens (Kap. 7.2) ist die Definition der mechanischen Spannungen σ vonnöten, die in Abb. 1.11 erläutert werden. Ein Quader wird uniaxial mit der Zugspannung σ in x-Richtung belastet. Dabei nimmt seine Länge um Δx zu

$$\varepsilon = \pm \frac{\Delta x}{x} \quad (1.1)$$

und der Querschnitt $q = yz$ schrumpft zugleich um Δy und Δz :

$$\frac{\Delta q}{q} = 2\nu\varepsilon \quad (1.2)$$

wobei ν das Poisson-Verhältnis (Querkontraktionszahl) bedeutet. Diese Deformation entspricht nach der Festigkeitshypothese nach VON MISES nicht einer einfachen Dehnung, sondern weitgehend einer Scherung τ (Anhang C).



*Abb. 1.11: Äquivalenz von uniaxialer Dehnung und biaxialer Scherung
nach der Festigkeitshypothese nach VON MISES*

Wenn ein Festkörper also uniaxial gedehnt oder (mit negativer Zugspannung) gestaucht oder biaxial geschert wird, deformiert er sich fast gleich. Dennoch gibt es oft einen Unterschied zwischen diesen Deformationstypen, weil ein Volumeneffekt eintritt. Nach Gl. 1.1 und Gl. 1.2 ändert sich das Volumen V bei Dehnung oder Stauchung um

$$\frac{\Delta V}{V} \cong \pm(1 - 2\nu)\varepsilon \quad (1.3)$$

Wenn $\nu = \frac{1}{2}$, bleibt das Volumen bei Elastomeren konstant. Bei dem für Thermoplaste typischen Wert $\nu \cong 0.4$ [5] nimmt es aber unter Dehnung zu (Dilatanz) und unter Kompression ab. Dies wird im Folgenden wichtig.

In Abb. 1.12 tritt die Rolle der Scherung unter Zug klar hervor. PC-Prüfstäbe (Abb. 1.12a) entwickeln kurz vor dem Fließpunkt Scherbänder wie in Abb. 1.12b (die allerdings nur selten so groß ausfallen). Die Polymerketten sind in ihnen verstreckt. Wo sich die Scherbänder wie in Abb. 1.12c kreuzen, entstehen Zonen der zugparallelen Kettenorientierung. Am Fließpunkt multiplizieren sich dann die Scherbandkreuze, woraus eine verstreckte Zone verringerten Querschnitts, der sogenannte *Hals* (*neck*), resultiert (Abb. 1.12d). Die Dehnung verläuft danach bei fast konstantem Spannungsniveau (Abb. 1.10a), wobei sich der Hals durch den Prüfstab verlängert. In Abb. 1.10a wurden Stäbe mit verschieden langem Hals eingezeichnet. Der Prüfstab bricht schließlich, wenn der Hals ihn ganz durchlaufen hat [5].

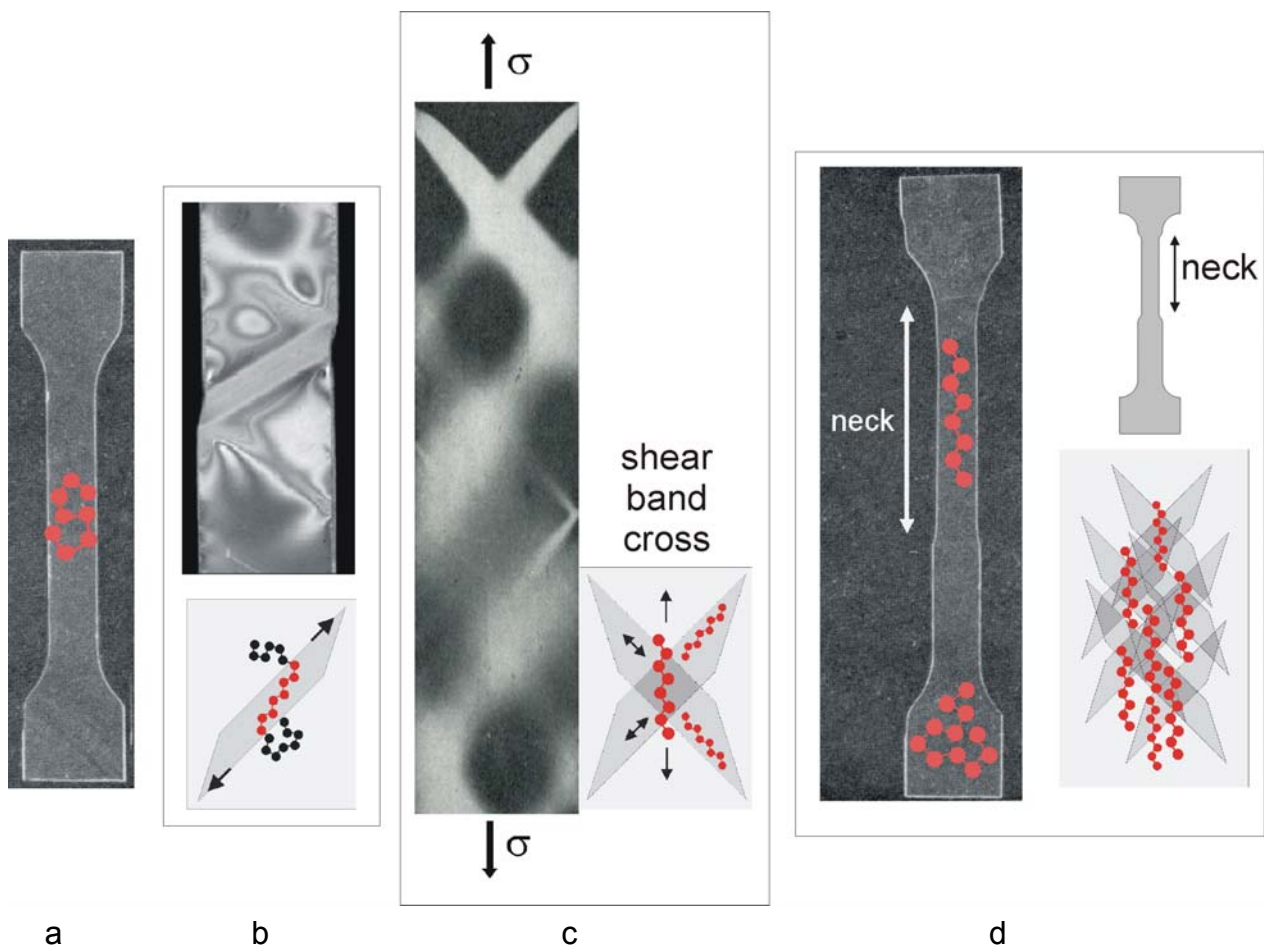


Abb. 1.12. Polycarbonat unter uniaxialen Zug: (a) Kette im Originalstab, (b) Scherband mit schräger Kettenorientierung, (c) Scherbandkreuze, (d) multiple Kreuze und Halsbildung mit senkrechter Kettenorientierung [6]

Abb. 1.13

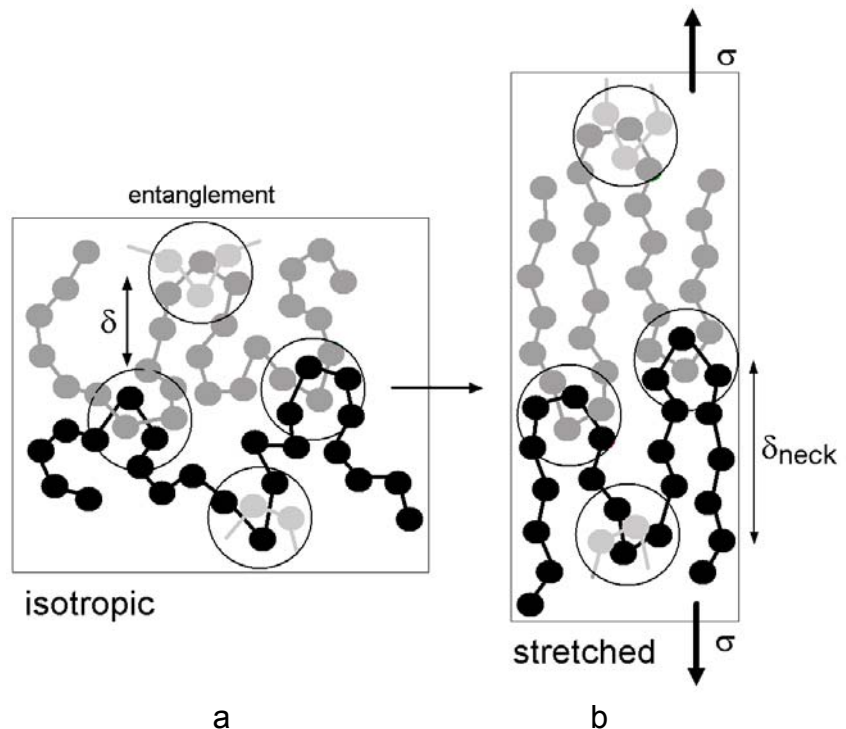
Schlaufennetzwerk:

δ : Schlaufenabstand

a) isotrop vor und

b) orientiert nach

Deformation (im Hals),



Dieser Mechanismus des inhomogenen Fließens mit Halsbildung wird in Abb. 1.13 erläutert: Die Polymerketten bilden Knäuele, die sich miteinander verschlaufen (Abb. 1.13a). Beim Dehnen werden die Ketten zum Fließen in Zugrichtung gezwungen. Dabei wird das Schlaufennetzwerk verstreckt, und zwar so weit, bis sich die Schlaufen festgezurt haben (Abb. 1.13b). Dann kommt die Dehnung im Hals zum Stillstand, und zwar bei einer charakteristischen Dehnung, dem *natürlichen Streckverhältnis*

$$L = \frac{\delta_{neck}}{\delta} \quad (1.4)$$

Der Abstand δ kennzeichnet die für jedes Polymer spezifische Schlaufendichte. Mit $\delta = 1.7 \text{ nm}$ ist PC von allen Thermoplasten am engsten verschlaucht. Entsprechend gering ist das Streckverhältnis $L = 2.1$, so dass sich PC nur ungefähr auf seine doppelte Länge verstrecken lässt [32-34].

Auch im PS bewirken Zugdehnung und Kompression Scherspannungen. Unter Kompression läuft sogar der gleiche Mechanismus wie in Abb. 1.12 ab. Unter Zug entwickeln sich aber keine ausgedehnten Scherbänder. An den Kreuzpunkten lokaler Scherbänder reißt die Matrix vielmehr auf, wobei fibrillierte Mikrocrazes entstehen, die sich dann quer zum Zug zu makroskopischen Crazes auswachsen (Abb. 1.14). Dass die Crazes nur unter Zug auftreten, liegt an der Volumendilatanz (Gl. 1.3).

Die Zunahme des Volumens ermöglicht die poröse Struktur der Crazes, die in Abb. 1.14b gezeigt werden. Unter Kompression wird das PS dagegen nicht aufgelockert, sondern verdichtet, so dass Crazes ausbleiben. Beim Biegen dehnt sich der Stab außen und komprimiert sich innen, weshalb die Crazes in Abb. 1.14c nur auf einer Seite erscheinen.

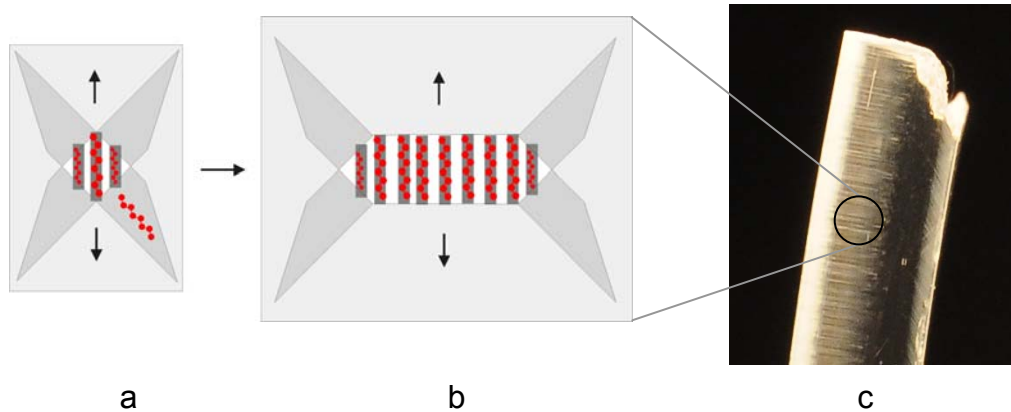


Abb. 1.14. PS unter uniaxialem Zug: (a) Geburt eines Crazes im Scherbandkreuz mit Fibrillennukleierung, (b) Querswachstum des Crazes. (c) Ausschnitt eines Prüfstabes mit Crazes unter der Außenfläche eines gebogenen Stabs

Crazes unterscheiden sich mechanisch in erstaunlicher Weise von Rissen: Wenn ein Prüfstab wie in Abb. 1.3a, der von großen Crazes durchzogen ist, entlastet wird, entspannen sich auch die Crazes. In Abb. 1.15 ist dies gut sichtbar. Wird der Stab dann nochmals gedehnt, erweist er sich als ebenso stabil wie beim ersten Dehnen. Die Fibrillen in den Crazes halten das PS also noch gut zusammen. Wird der mit Crazes durchzogene Stab dann aber überdehnt, reißen die Fibrillen (Abb. 1.4). Einer der Crazes verwandelt sich dann in einen makroskopischen Riss, der den Prüfstab zerstört.

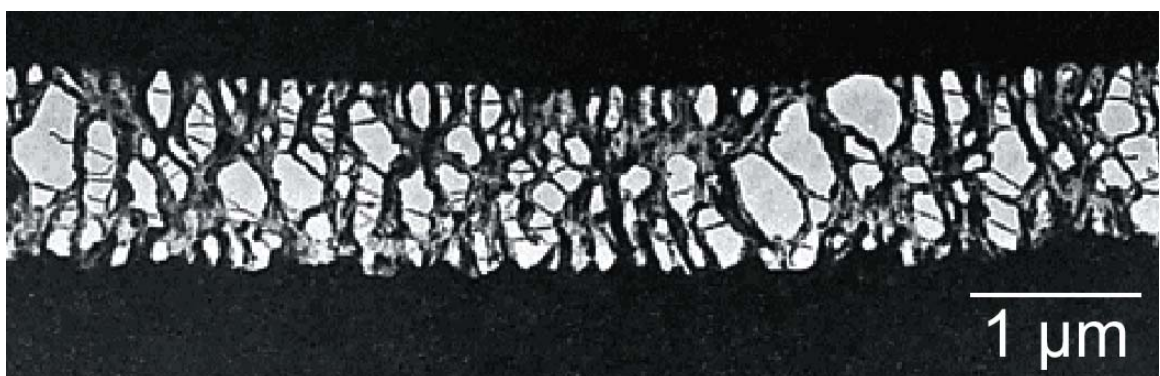


Abb. 1.15. TEM: Entspannte Crazefibrillen [7]

In den Craze-Fibrillen sind die PS-Ketten gemäß Abb. 1.14 verstreckt. Darin ähneln die Fibrillen dem Hals des PC in Abb. 1.12d. Sie werden deswegen auch als Mikrohäse bezeichnet. Das Schlaufennetzwerk des PS ist bei einem Schlaufenabstand von $\delta = 9.6 \text{ nm}$ aber viel lockerer als im PC. Deshalb dehnt sich PS in den Fibrillen auf ein viel höheres Streckverhältnis von $L = 4.3$ (Gl. 1.4) als PC in seinem Hals [32], [35].

Dieses lockere Schlaufennetzwerk und die starke Streckdehnung werden vielfach als Grund für die Neigung des PS zu Crazes gesehen: Wenn die PS-Matrix unter Zug auf der Nanoskala plötzlich nachgibt, dehnt sie sich lokal schnell und stark in einem überstürzten Prozess, bei dem sie aufreißt, während PC sich lokal weniger und kontrollierter dehnt, so dass die Dehnung auf die Umgebung übergreifen kann, woraus homogene Deformation resultiert [5], [36-40]. In allen Details ist der Unterschied im mechanischen Verhalten des PC und des PS aber auch heute noch nicht ganz geklärt [41].

1.2 Crazing und Fließen von Thermoplasten

Wichtige Parameter, die über Crazing und Fließen entscheiden, sind die Kettensteifigkeit und die Dichte des Schlaufennetzwerks.

Die Steifigkeit von Polymerketten wird als *charakteristisches Verhältnis* C_∞ spezifiziert, dem Verhältnis des Ketten-End-zu-End-Abstandes $R_{\alpha\omega}$ in der realen Kette zum entsprechenden Abstand R_{free} , wenn alle Kettenbindungen frei rotierbar wären (n und L : Zahl und Länge dieser Bindungen) [42]:

$$C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\frac{\langle R_{\alpha\omega}^2 \rangle}{\langle R_{\text{free}}^2 \rangle} \right] \quad \langle R_{\text{free}}^2 \rangle = n \langle L^2 \rangle \quad (1.5)$$

Die Verschlaufungen von Polymeren werden mit der *Dichte* c_{ent} des Schlaufennetzwerks charakterisiert, die sich aus dem Plateau-Modul $G_{T>T_g}$ oberhalb der Glas-temperatur T_g ermitteln lässt [43]:

$$c_{\text{ent}} \cong \frac{G_{T>T_g}}{RT} \quad (1.6)$$

Wie die Abszissen in Abb. 1.16 zeigen, ist PS von einem hohen C_∞ und einem geringen c_{ent} gekennzeichnet, während PC das Gegenteil darstellt. In den Ordinaten in Abb. 1.16 sind die Spannungsgrenzen σ_{yield} für das Fließen und σ_{craze} für das Crazeing aufgetragen. Erstere korreliert gut mit C_∞ , letztere mit c_{ent} [34]:

$$\sigma_{yield} \propto C_\infty \quad \sigma_{craze} \propto \sqrt{c_{ent}} \quad (1.7)$$

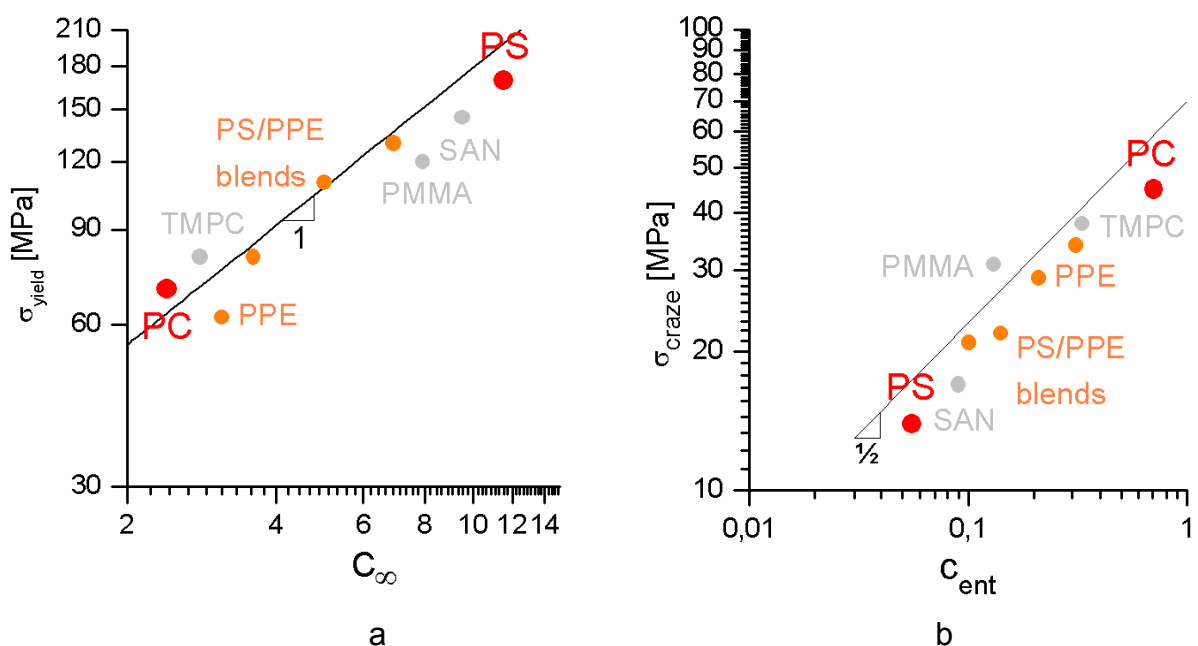


Abb. 1.16. Verschiedene Polymere gemäß Gl. 1.7,
 (a) Korrelation der Fließspannung mit der molekularen Steifigkeit C_∞
 (b) Korrelation der Crazespannung mit der Verschlaufungsdichte c_{ent}

Die flexiblen PC-Ketten bilden ein dichtes, engmaschiges Schlaufennetzwerk, die steifen PS-Ketten dagegen nur ein lockeres. Dies bestimmt das mechanische Verhalten: PC kann unter Zug auf großer Skala ebenemäßig fließen, PS dagegen nur auf der lokalen Skala in den Crazefibrillen. Als Modelle können Kettenhemden dienen: Ein Hemd aus kleinen Ringen dehnt sich weniger und homogener als eines mit großen Ringen, das sich eher ruckartig deformiert und deshalb leichter aufreißt.

1.3 Mechanik dünner Schichten

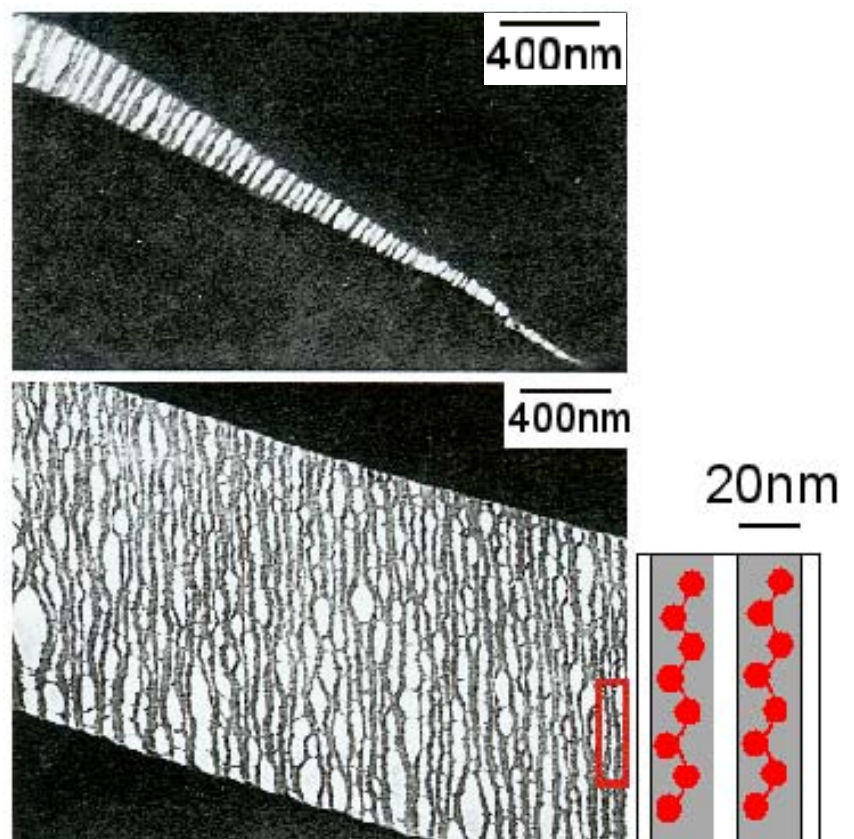
Während PS makroskopisch unter Zug also nicht homogen fließen kann, fließt es aber doch immerhin in den nanoskopischen, nur 20-30 nm dicken Craze fibrillen. Die exzellenten TEM-Aufnahmen in Abb. 1.17 zeigen diese dünnen Fibrillen nochmals. Dickere PS-Fibrillen wurden nie beobachtet. Deshalb wurde schon in den sechziger Jahren gemutmaßt, dass PS prinzipiell nur in extrem dünnen Phasen unterhalb einer kritischen Dicke D_{crit} fließen kann, wobei [4]

$$D_{\text{crit}} \cong 25 \text{ nm} \quad (1.8)$$

Inzwischen bestätigte sich dies in verschiedenen Stoffsystemen (Abb. 1.18), in denen die PS-Matrix von einer Zweitphase aufgelockert wird.

In alternierenden Multischichten aus den inkompatiblen Thermoplasten PS und Polyethylen (PE) ließ sich das PS in geringen Schichtdicken um $1\mu\text{m}$ auf ungefähr 30% dehnen (Abb. 1.18a), also viel weiter als in dickeren PS-Schichten [19].

Abb. 1.17.
Hochauflösendes TEM:
Craze mit verstreckten
Fibrillen [43]



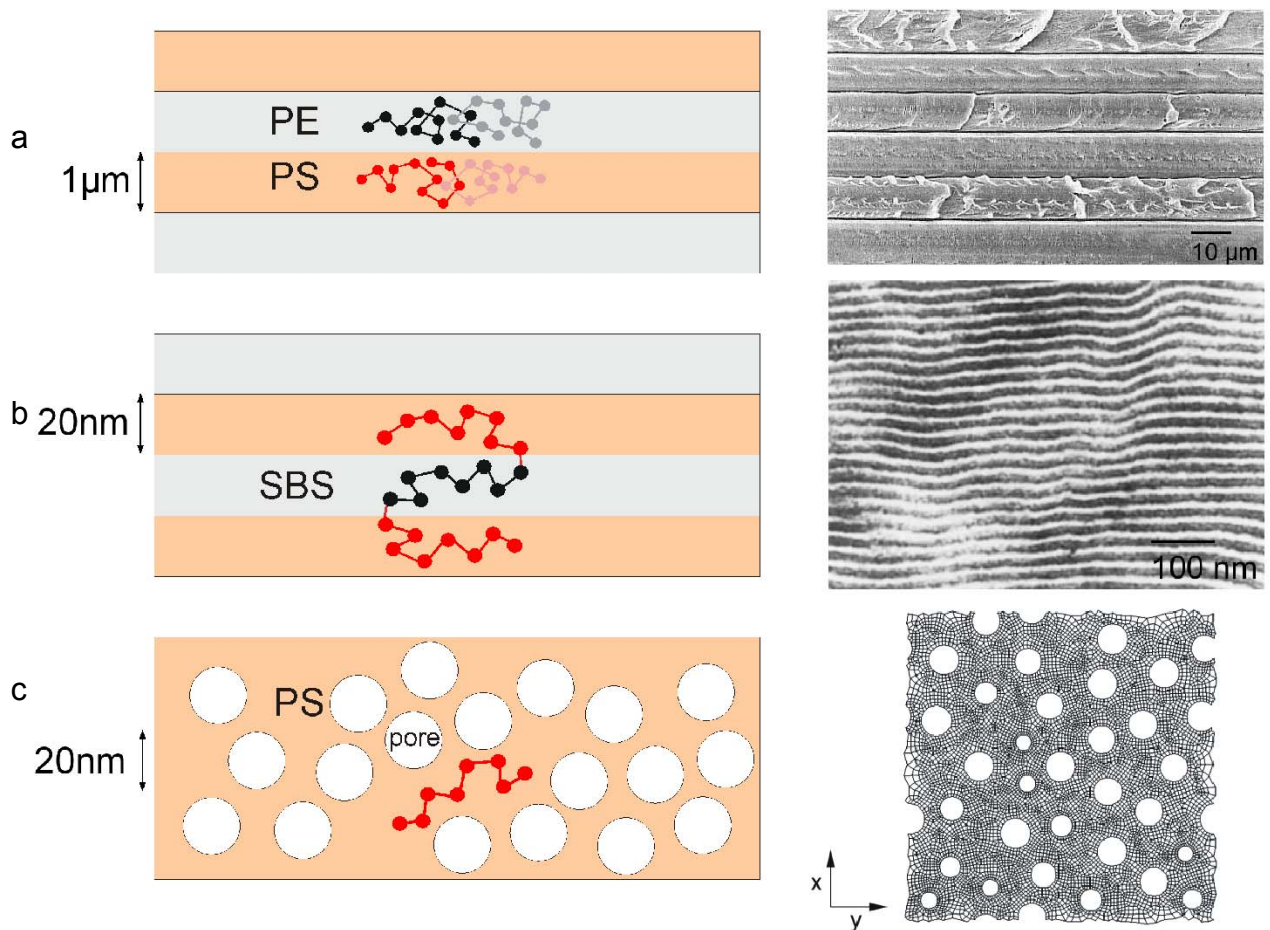


Abb. 1.18. Dünnschicht-Systeme:

(a) Polyethylen (PE) - Polystyrol (PS) Multilayer mit Schichtdicken von 1 μm [44]

(b) Styrol-Butadien-Styrol-Copolymer Domänen mit Schichtdicken von 20 nm [45]

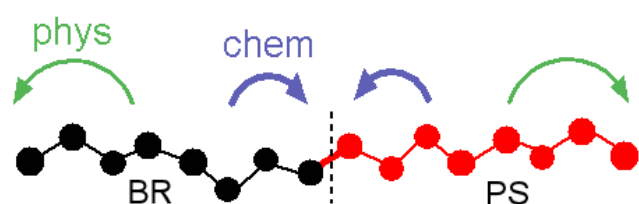
(c) präkavitiertes Polystyrol mit Nanoporen im Abstand von 20 nm [46]

In noch viel dünneren Schichten mit Dicken $d \cong D_{\text{crit}} \cong 25\text{nm}$, also im Bereich der Dicke der Crazefibrillen, erwies sich PS sogar als ebenso duktil wie PC [45], [46].

Derartige Schichten wurden in Zwei- (SB) und Dreiblockcopolymeren (SBS) aus PS und BR oder SBR realisiert (Abb. 1.18b). Da die PS- und BR- oder SBR-Blöcke in solchen Copolymeren chemisch miteinander verknüpft, aber physikalisch inkompatibel sind (Abb. 1.19), trennen sie sich voneinander auf der Nanoskala.

Abb. 1.19.

Chemische und physikalische Kräfte an einem Blockcopolymeren aus inkompatiblen Blöcken



Deshalb bilden sie einzigartige Nanophasenstrukturen wie in Abb. 1.20, die sonst in der Physikochemie nur noch, allerdings noch kleiner, von den Tensiden bekannt sind. Die Unterschusskomponente der Blockcopolymeren bildet abhängig von ihrem Volumenanteil entweder Kugelmizellen, Zylinderfäden oder Schichtlamellen. Die Strukturen sind so fein, dass sie Licht nicht streuen, weshalb diese Copolymeren transparent sind.

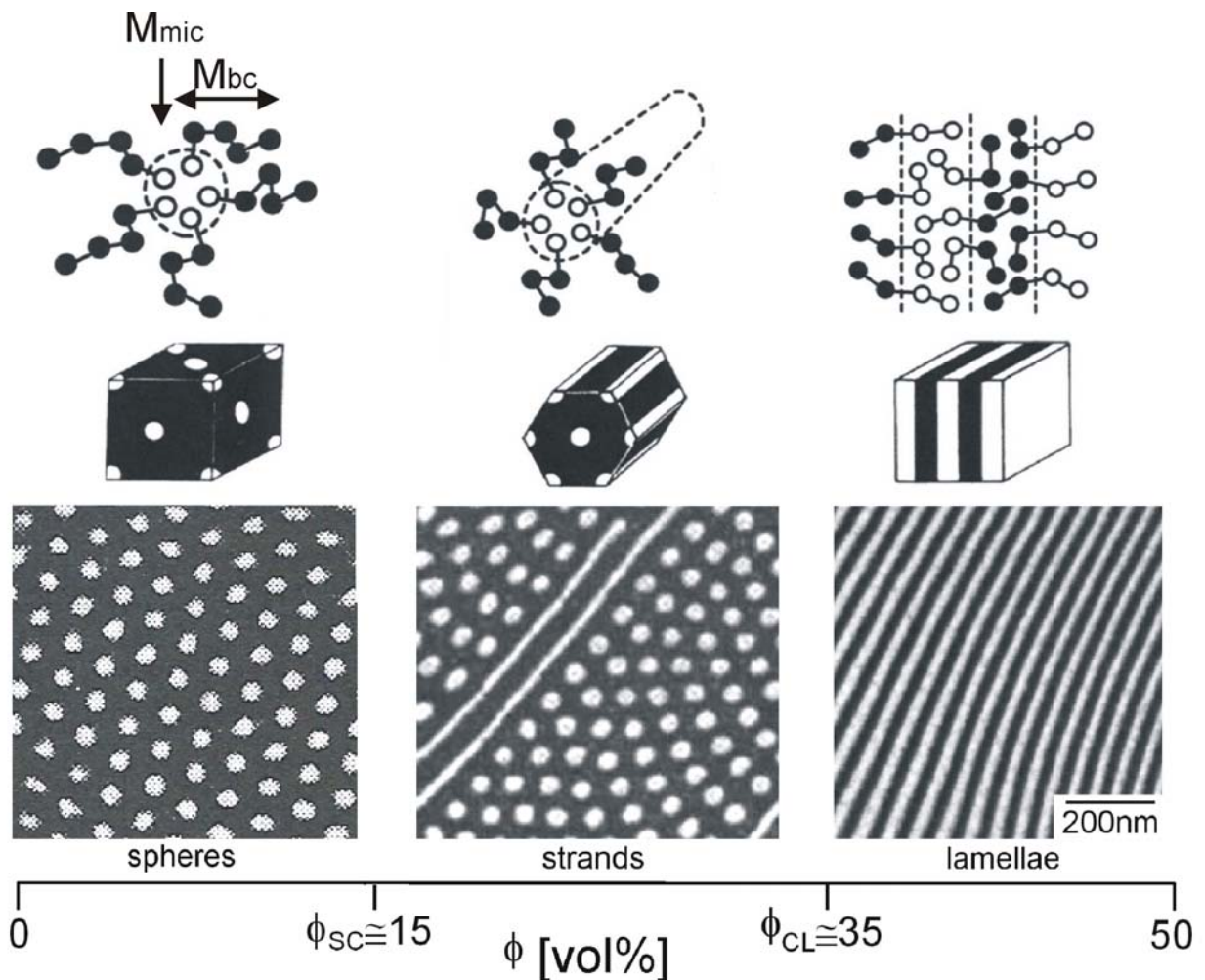


Abb. 1.20. Blockcopolymer-Strukturen: Kugel- und Zylindermizellen sowie Lamellen als Funktion des Anteils des weißen Blocks [47]

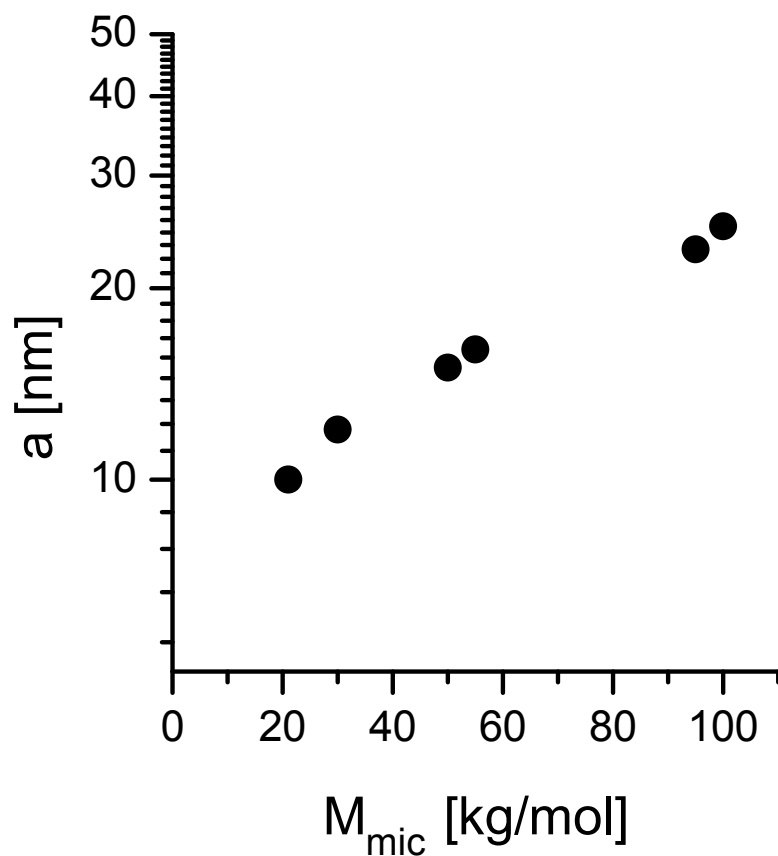
Die Phasendicke wird von den Molmassen der Blöcke bestimmt. Bei asymmetrischen Blockcopolymeren mit Kugelmizellen ergeben sich für die Mizellgröße a und den Mizellabstand x (aus den Molmassen M_{mic} des mizellbildenden Blocks und M_{bc} der Gesamtkette, Abb. 1.20) [48]:

$$a \propto \sqrt[3]{M_{mic}^2} \quad x \propto \sqrt[3]{M_{bc}^2} \quad (1.9)$$

Bei symmetrischen Copolymeren mit Lamellen gelten die gleichen Skalengesetze mit $2a = x$. Wie Abb. 1.21 zeigt, erreichen die Lamellendicken bei den längerkettigen Copolymeren den Bereich der kritischen Dicke D_{crit} . Die Molmassen der in der Praxis gängigen Copolymere liegen in eben diesem Bereich von $M_{\text{bc}} \cong 100 \text{ kg/mol}$ [45], [49].

In solchen Blockcopolymeren verhält sich das PS duktil und lässt sich weitgehend ohne Crazing auf mehr als das Doppelte dehnen. Filme bleiben deshalb unter Zug transparent [48], [50], [51].

Abb. 1.21.
Skalengesetz:
Mizellgröße a als
Funktion der
Molmasse M_{mic} des
mizellbildenden Blocks
[48]

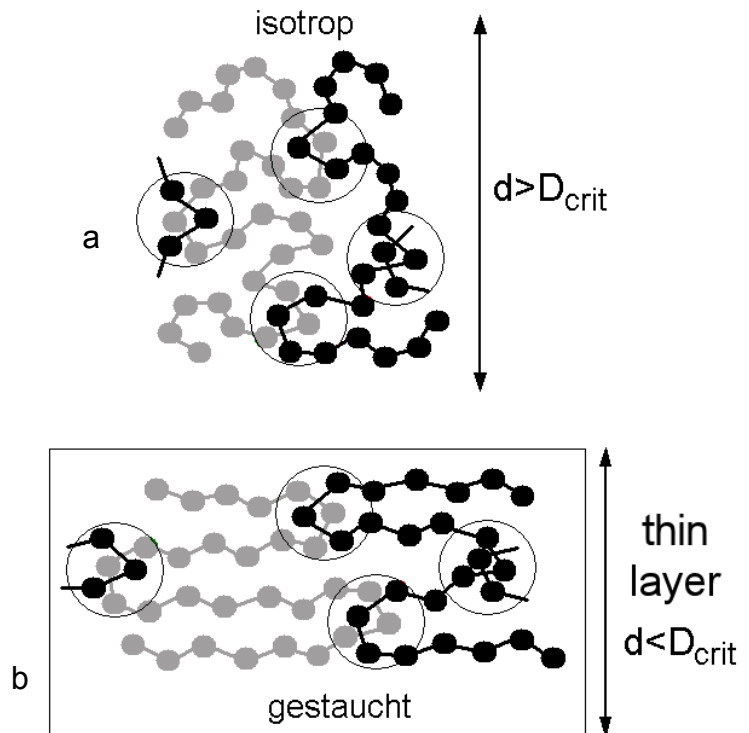


Ausführliche Studien zum mechanischen Verhalten der SBS-Copolymeren führten zu einer generellen Interpretation des Fließverhaltens des PS, bei der das Schlaufen-Netzwerk der PS-Ketten die entscheidende Rolle spielt [52-54].

In Abb. 1.22 sind verschiedene Schlaufennetzwerke skizziert. Das Schema ähnelt Abb. 1.13, weist aber auf einen anderen Effekt hin. In dicken Schichten bilden die Ketten ungestört Knäuel, die ein 3D-Schlaufennetzwerk aufbauen. Dies ändert sich aber in dünnen Schichten mit Dicken von $d \cong 2\delta \cong D_{crit}$. Dort werden die Kettenknäuel gestaucht, und auch das Schlaufennetzwerk wird zweidimensional.

Abb. 1.22

(a) isotropes Schlaufennetzwerk
in dicken Schichten mit $d > D_{crit}$
(b) anisotropes Netzwerk
in dünnen Schichten $d < D_{crit}$



In Abb. 1.23 wird dieser Aspekt verdeutlicht, mit Blick auf das PS. Langkettiges PS baut ein lockeres 3D-Netzwerk auf (Abb. 1.23a). Dieses lässt kaum plastisches Fließen zu, weshalb PS spröde bricht. Weiteres Ausdünnen dieses Netzwerks verstärkt die Sprödigkeit noch: Oligomeres PS enthält noch weniger Schlaufen (Abb. 1.23b) und bricht noch früher als langkettiges PS (Oligoversprödung) [4].

Auch in dünnen Schichten wird das Schlaufennetzwerk ausgedünnt, aber in anderer Weise, die in Abb. 1.23c skizziert ist. In dünnen Nanoschichten mit Dicken von $d \cong 2\delta \cong D_{crit}$ bleibt das Netzwerk in der Schicht intakt, wird aber quer dazu geschwächt mit der Folge, dass ein 2D-Netzwerk entsteht. Dies bewirkt nicht Sprödigkeit, sondern Duktilität: Das 2D-Netzwerk kann unter Zug tatsächlich homogen fließen [32], [33].

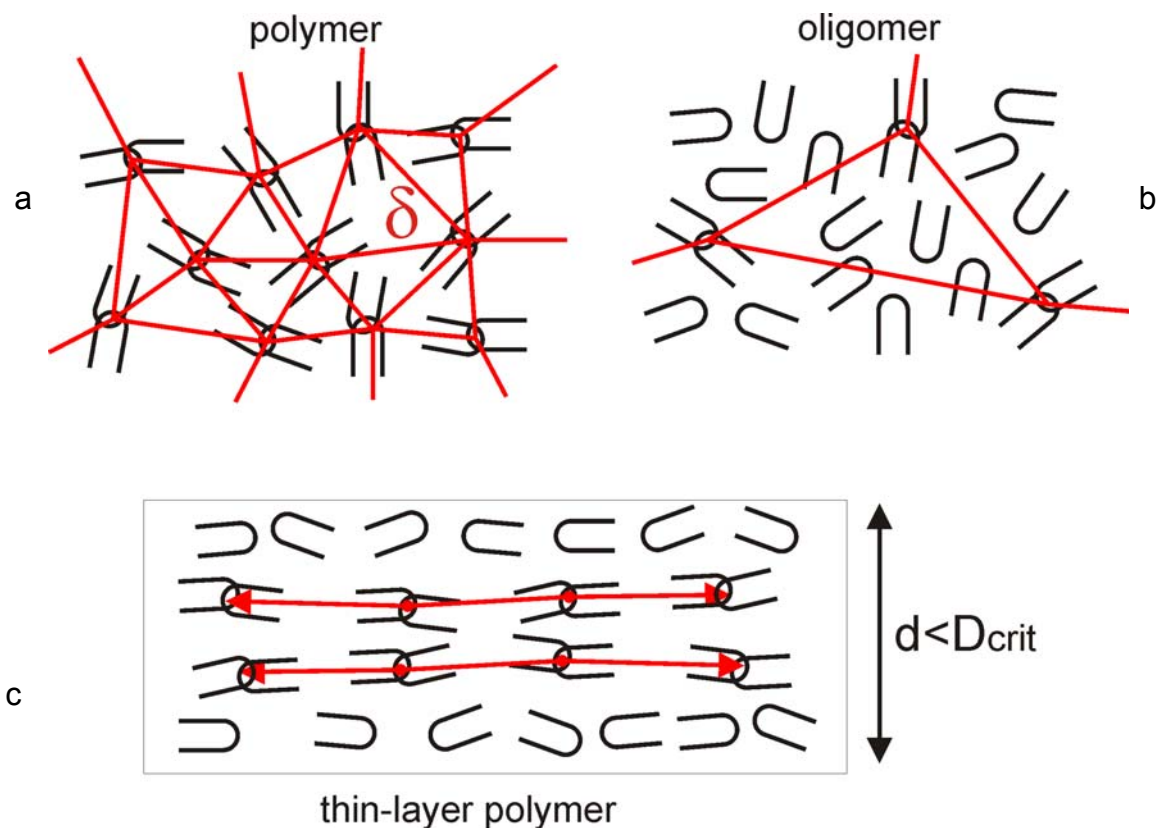


Abb. 1.23. Schlaufennetz des PS: (a) im Polymeren, (b) im Oligomeren, (c) im Polymeren in unterkritisch dünnen Schichten

So wurde das Fließen des PS in den dünnen Lamellen der SBS-Blockcopolymeren erklärt (Abb. 1.18b). Allerdings blieb die Frage, ob der Dünnschichteffekt bei diesen Copolymeren nicht auch noch dadurch unterstützt wird, dass die elastomeren, extrem fließfähigen BR-Blöcke das Fließen der PS-Blöcke zusätzlich unterstützen. Unter Zug ist zweifellos damit zu rechnen, dass sich erst die weichen BR-Nanolamellen deformieren und diese dann die harten PS-Lamellen nachziehen, mit denen sie chemisch verbunden sind. Die BR-Phasen könnten somit helfen, die PS-Lamellen zu duktilisieren.

Dieser Annahme wurde aber in dem *Modell der präkavitierten Thermoplaste* widersprochen [36-40], [44], [46], [55-71]. Die Elastomerphasen wurden einfach durch Poren ersetzt. Mit MLFEM-Berechnungen (multi-level finite element method) wurde das mechanische Verhalten von nanoporösem PS der in Abb. 1.18c dargestellten Struktur simuliert. Das PS ist in geringen Abständen mit Nanoporen durchsetzt, die die thermoplastische Matrix auflockern (präkavitieren). Die PS-Matrix bildet zwischen den Poren nanoskopische Stege der Dicke d (Abb. 1.24a).

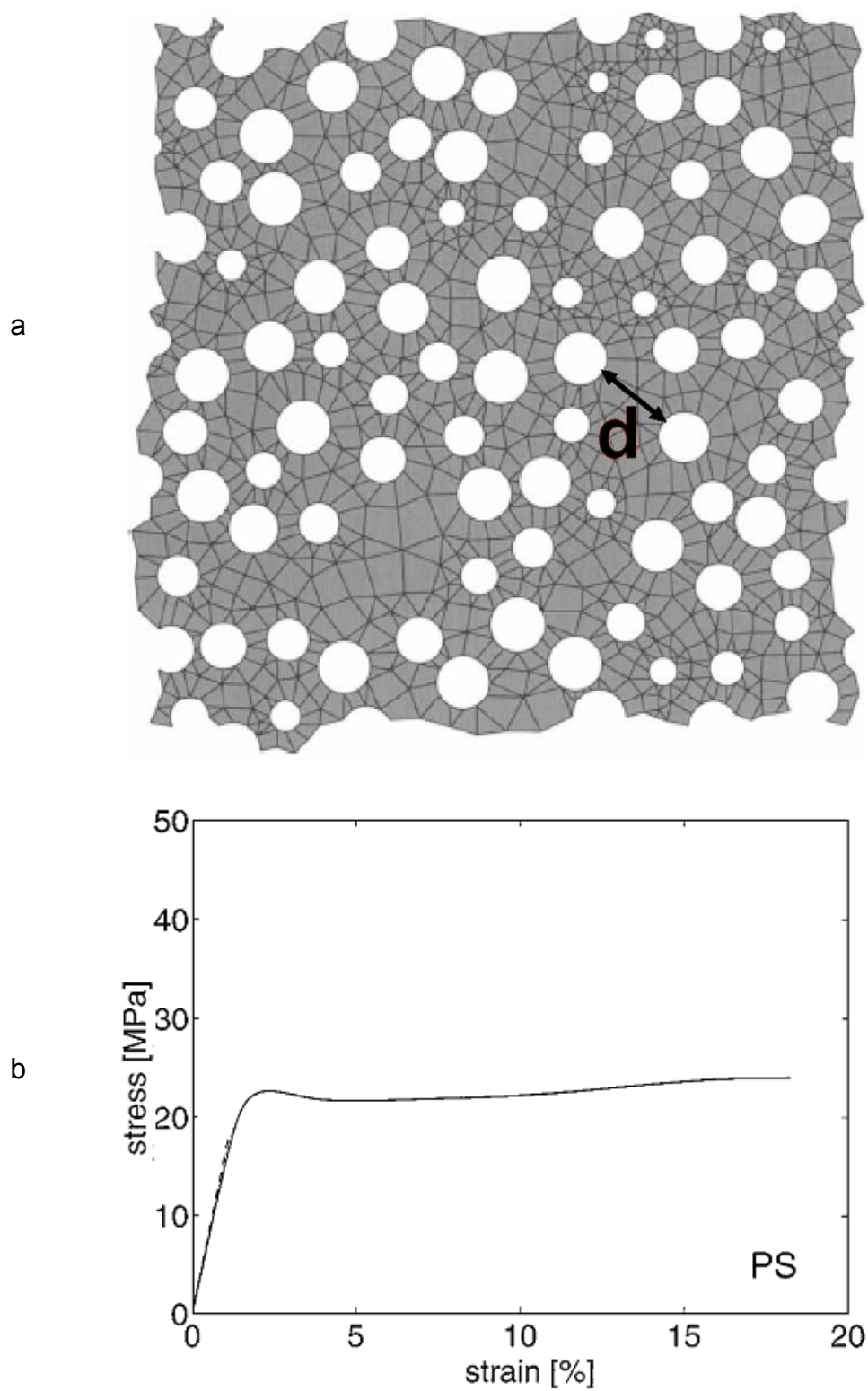
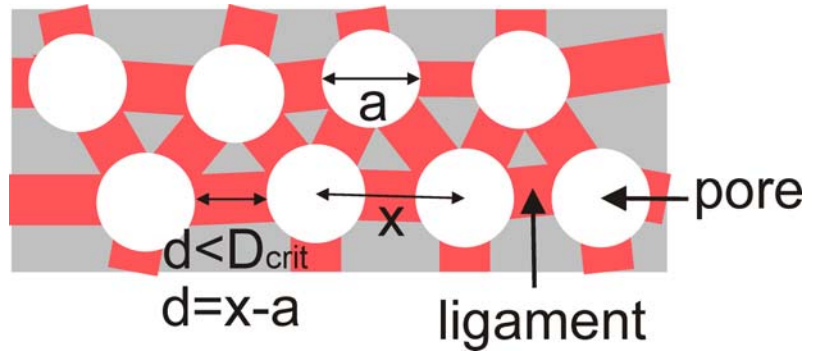


Abb. 1.24. Präkavitiertes Polymer mit nanoskopischen Poren:
(a) Struktur mit Porenabstand d (nanoskopischer Steg) [40]
(b) simulierte Zugdehnungskurve [39]

Im Modell wird angenommen, dass die Glasübergangstemperatur des PS in so dünnen Schichten erniedrigt ist, weshalb das PS duktiler als in dicken Schichten reagiert [72-81]. Die Simulation lieferte deshalb für präkaviertes PS die Zugdehnungskurve für ein duktiles Polymer (Abb. 1.24b).

Abb. 1.25.

Nanoporöses PS:
Porendurchmesser a ,
Porenabstand x und
Stegbreite d



In Abb. 1.25 sind die PS-Matrixstege (ligament) zwischen den Poren betont. Die Stegbreite d ist als Abstand der Poren von Oberfläche zu Oberfläche definiert. Um diese abzuschätzen, kann man eine fcc-Packung der Poren annehmen [82-84]. Dann ergibt sich für den Porenabstand x und die Stegbreite d bei einem Durchmesser a und einem Volumenanteil ϕ der Poren (mit $\phi_{\max} \cong 74 \text{ Vol\%}$ für die dichteste fcc-Packung):

$$x = a \left(\frac{\phi_{\max}}{\phi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{mit} \quad d = x - a \quad (1.10)$$

Für nanoskopische Porengrößen von $d \leq D_{\text{crit}}$ wird duktiles PS vorausgesagt, und zwar schon bei recht geringen Porenvolumina. Für $a = d$ ergibt sich zum Beispiel ein benötigtes Porenvolumen von nur

$$\phi_{a=d} = \frac{\phi_{\max}}{8} \cong 9 \text{ Vol\%} \quad (1.11)$$

1.4 Drei- und Multiblockcopolymere

Von den in Abb. 1.18 dargestellten Objekten wurden vor allem in den achtziger Jahren die SBS-Copolymere aus PS- und BR- oder SBR-Blöcken bis zur Produktionsreife entwickelt. Dabei wurde das Verfahren der kontinuierlichen anionischen Polymerisation ausgearbeitet. Vor allem zwei Typen haben sich seitdem durchgesetzt, bei denen der weiche Block aus SBR besteht:

- Copolymere mit einem langen SBR-Innenblock stellen *thermoplastische Elastomere (TPEs)* (Abb. 1.26) mit der weichen Konsistenz von Gummi dar (BASF: Styroflex®). Die kurzen PS-Außenblöcke (zusammen $\cong 30$ Gew%), sammeln sich in harten, thermoplastischen Kugelphasen, die in der weichen, elastomeren BR-Matrix dispergiert sind. Da die SBR-Innenblöcke jeweils zwei PS-Mizellen verbinden, entsteht ein Netzwerk, das mechanisch wie das chemische Netzwerk der Gummis anspricht. Die PS-Mizellen spielen die Rolle von Netzknoten. Der Vorteil des TPEs ist, dass die Mizellen über der Glasstemperatur des PS erweichen, so dass eine reguläre Thermoplast-Schmelze entsteht. Dieses Aufschmelzen ist beim Gummi unmöglich.

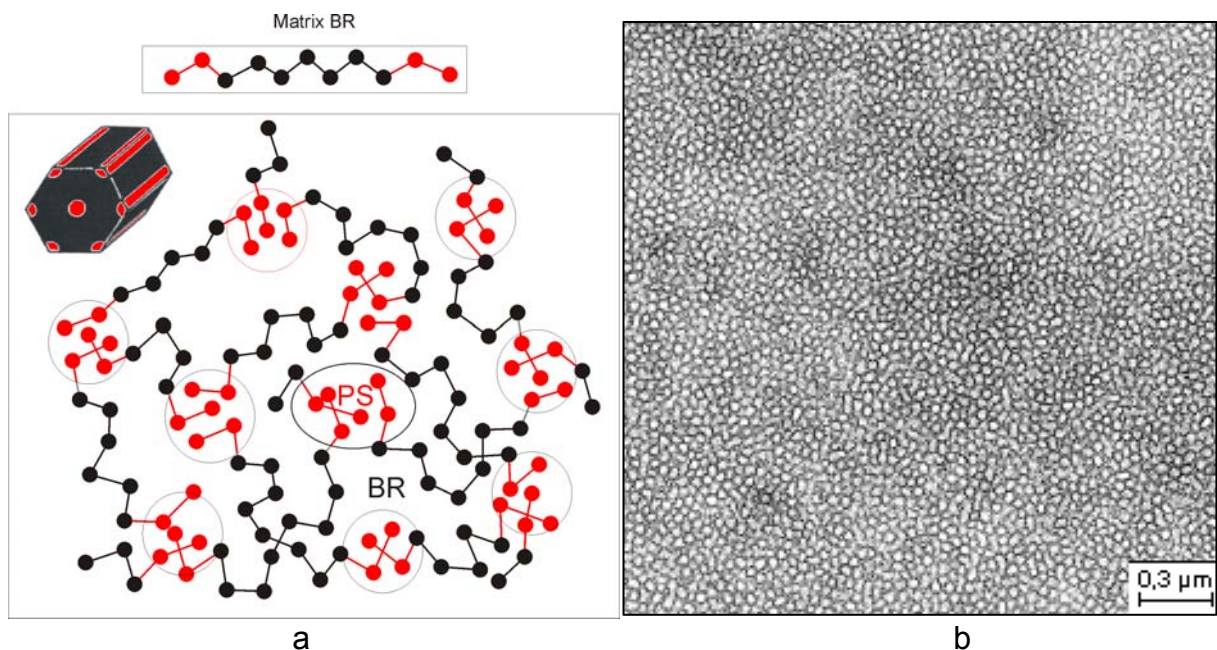


Abb. 1.26. Dreiblockcopolymeres SBS des TPE-Typs
(a) Schema, (b) TEM-Bild von Styroflex® [85]

- Copolymere mit einem kurzen BR- oder SBR-Innenblock stellen schlagfeste TTTs (Abb. 1.27) dar (BASF: Styrolux®). Die weichen Innenblöcke bilden in der harten Matrix der PS-Blöcke (zusammen $\cong 70$ Gew%) Zylinder- oder Lamellenphasen. Für diese Arbeit sind vor allem diese Copolymere von Interesse: Das PS wird von den Nanophasen so stark aufgelockert, dass es ein extrem feines Phasennetzwerk mit Stegbreiten um $d \cong D_{\text{crit}}$ bildet.

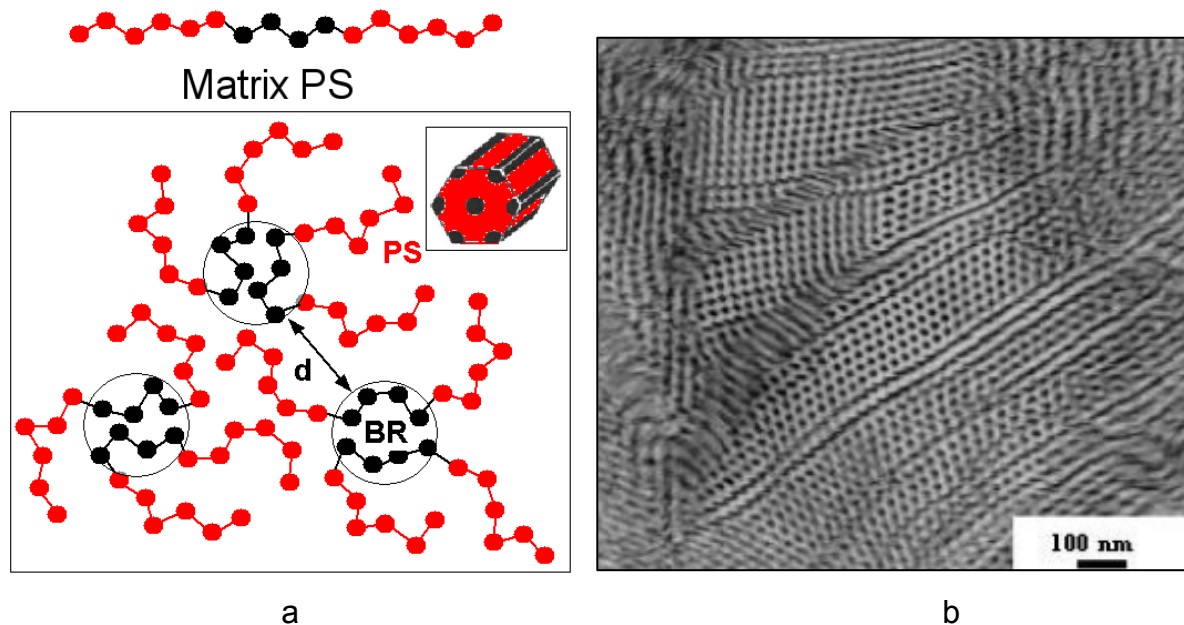
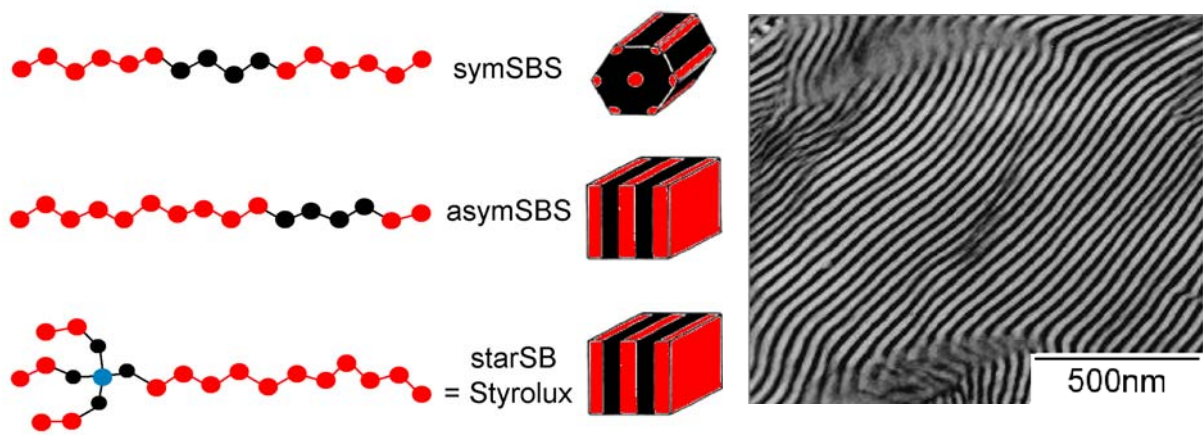


Abb. 1.27. Dreiblockcopolymere SBS des TTT-Typs
(a) Schema, (b) Zylinderphasen im TEM-Bild [86]

Das in Abb. 1.27 skizzierte, symmetrische SBS-Blockcopolymer (symSBS), das Zylinderphasen aufweist, erwies sich allerdings noch nicht als das Optimum eines TTTs. Deshalb wurde die Kettenarchitektur nochmals verändert (Abb. 1.28). Erst wurde der Innenblock verschoben (asymSBS) und dann wurde ein vierarmiges Sterncopolymer entwickelt (starSBS). Das kommerzielle Styrolux® weist heute diese Sternstruktur auf. Beide Veränderungen führten dazu, dass die weiche Phase in der PS-Matrix nicht mehr zylindrisch, sondern lamellar vorlag [86].

Mit dem Wechsel zu kokontinuierlichen Lamellenstrukturen gelang der Durchbruch zu leistungsfähigen TTTs, die sich enorm deformieren lassen, bevor sie brechen, wie Abb. 1.29 bestätigt. Die Copolymeren sind wegen des BR-Anteils weicher als das PS selbst, aber viel fester. Bei der Deformation bleiben sie transparent.



a b

Abb. 1.28. (a) Symmetrisches und asymmetrisches Dreiblockcopolymer und Sternpolymer SBS
(b) TEM-Aufnahme der typischen lamellaren Struktur [86]

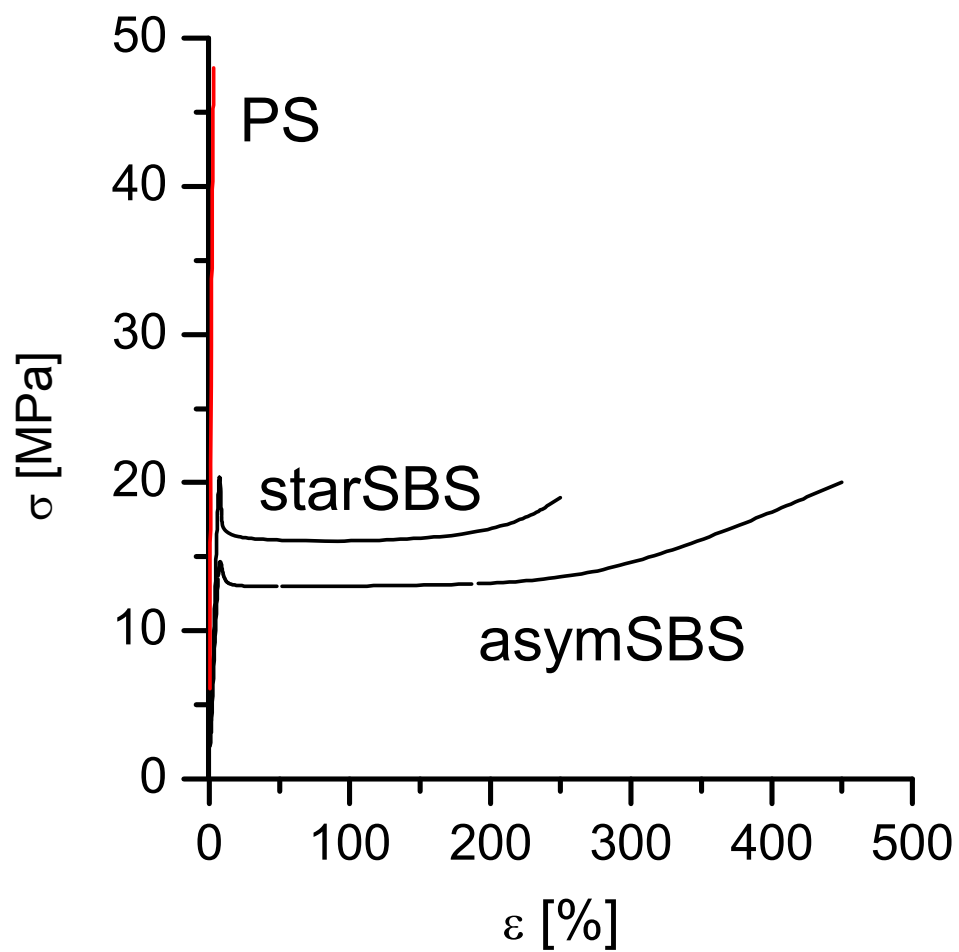


Abb. 1.29. Zugdehnungskurven der PS und SBS-Blockcopolymeren aus Abb. 1.28

Ungünstig ist jedoch, dass diese Blockcopolymere mit zwei- oder mehrstufigen Verfahren der anionischen Polymerisation hergestellt werden müssen. Die viel einfachere und preisgünstigere radikalische Polymerisation, mit dem PS selbst hergestellt wird, ist nicht geeignet. Für Dreiblockcopolymere ist der in Abb. 1.30a formulierte Zweistufenprozess gängig. Zu Anfang entsteht ein PS-Block, worauf Butadien und Styrol zusammen zugegeben werden, von denen erst das reaktivere Butadien seinen BR-Block aufbaut, worauf sich der zweite PS-Block anschließt. Das Anion am Kettenende wird schließlich mit Wasser desaktiviert. Um den Stern des Styrolux[®] herzustellen, bedarf es der noch komplizierteren Sequenz (Abb. 1.30b), in deren letzter Stufe die Blockketten mit einem epoxidierten Sojaöl-Stern zusammengefügt werden.

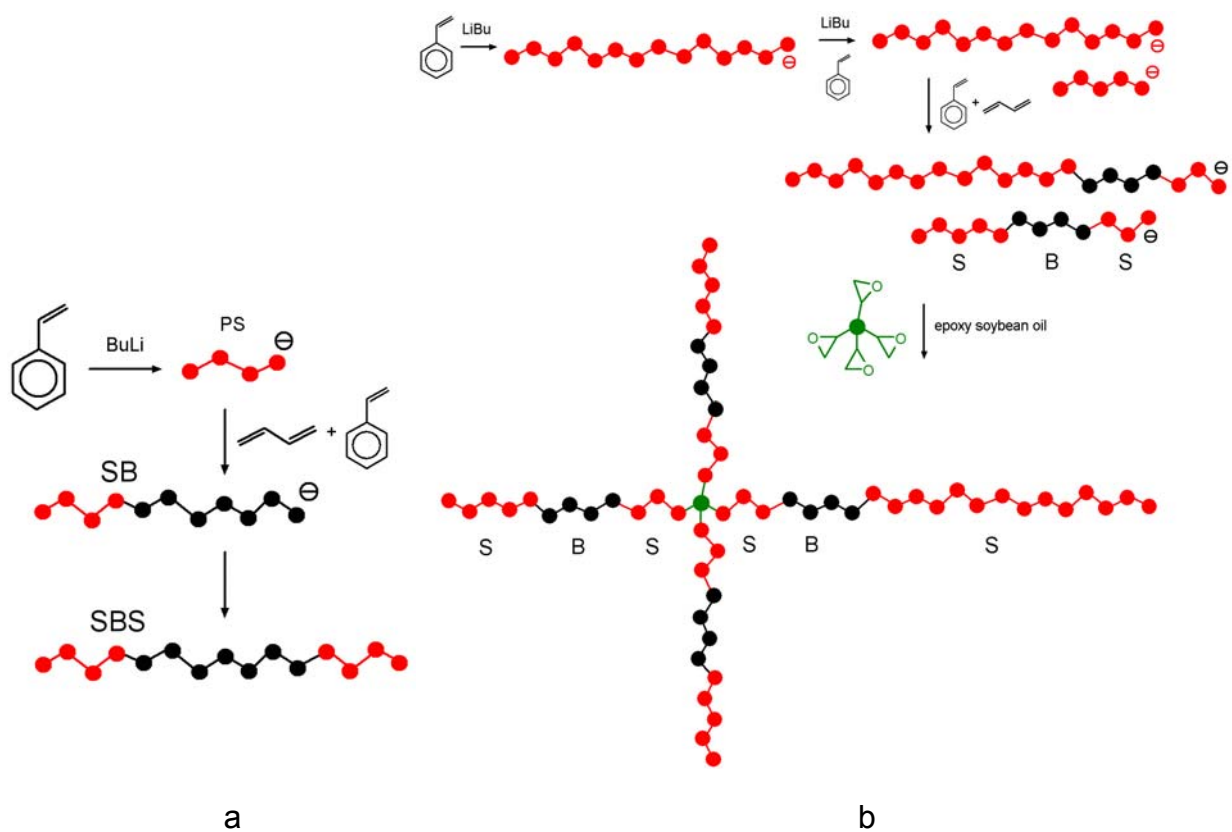


Abb. 1.30. Polymerisation von SBS-Copolymeren:
(a) anionische Polymerisation, (b) Styrolux[®]-Synthese

Wünschenswert wäre ein radikalisches Polymerisationsverfahren, das zu ähnlichen Produkten führt. Prinzipiell steht mit dem HIPS-Prozess (Kap. 1.5) ein solches Verfahren zur Verfügung. Es führt allerdings nicht zu Block-, sondern zu Pfropfcopolymeren.

1.5 Hochschlagzähes Polystyrol (HIPS)

Auch nach dem Aufkommen der transparenten SBS-Blockcopolymere blieb HIPS das marktdominierende schlagzähe Derivat des PS, obwohl es wegen seiner mikrometergroßen Salamidomänen (Abb. 1.6 und Abb. 1.8) stets opak ist. Der Preisvorteil der radikalischen Polymerisation war ausschlaggebend. Im Folgenden werden die Prinzipien des HIPS-Verfahrens, das schon in den sechziger Jahren entwickelt wurde [87-89], im Einzelnen erläutert. Im nachfolgenden Abschnitt wird dann beschrieben, wie man den HIPS-Prozess so verändern kann, dass nicht die großen BR-Salamidomänen resultieren, sondern nanoskopische BR-Domänen, die die Produkte transparent halten.

Das HIPS ist ein sogenanntes *product by process*, bei dem während der chemischen Synthese in situ zugleich auch die Phasenmorphologie des Endprodukts entsteht. Die Salamidomänen bilden sich tatsächlich im Laufe des einstufigen Polymerisationsprozesses direkt im Reaktionsgemisch [90].

HIPS resultiert aus der Polymerisation des Styrols in Styrollösungen eines vorgefertigten BR-Polymeren. Dabei entstehen Homopolystyrol- und BRgPS-Pfropfcopolymerketten. Der Prozess, der in der Regel einfach als *Pfropfcopolymerisation* bezeichnet wird, obwohl seine Produkte stets auch Homopolymere enthalten, ist in Abb. 1.31 dargestellt. Die Edukte sind Polybutadien (BR) und Styrol (S), die Komponenten der Produkte sind die Homopolymere hBR und hPS sowie das Copolymere BRgPS_g mit g Pfropfästen.

Der Ansatz mit dem S:BR-Ansatzverhältnis

$$R = \frac{m_S}{m_{BR}}(t = 0) \quad (1.12)$$

wird mit einem radikalischen Initiator versetzt, der die Polymerisation $S \rightarrow PS$ in Gang setzt. Der Stand der Polymerisation wird durch den Umsatzgrad angegeben. Dieser muss bei Pfropfcopolymerisationen speziell definiert werden. Normalerweise wird der Umsatz als Verhältnis des PS zum vorgelegten Styrol definiert:

$$U(t) = \frac{m_{PS}(t)}{m_S(t = 0)} \quad (1.13)$$

Wichtiger als die Angabe des aktuellen PS-Gehalts ist bei Pfcopolymerisaten aber die Angabe des jeweils aktuellen PS:BR-Verhältnisses. Deshalb wird bei Pfcopolymerisationen der Umsatzgrad mit folgendem Parameter angegeben.

$$p(t) = \frac{m_{PS}(t)}{m_{BR}(t=0)} \quad 0 \leq p \leq R \quad (1.14)$$

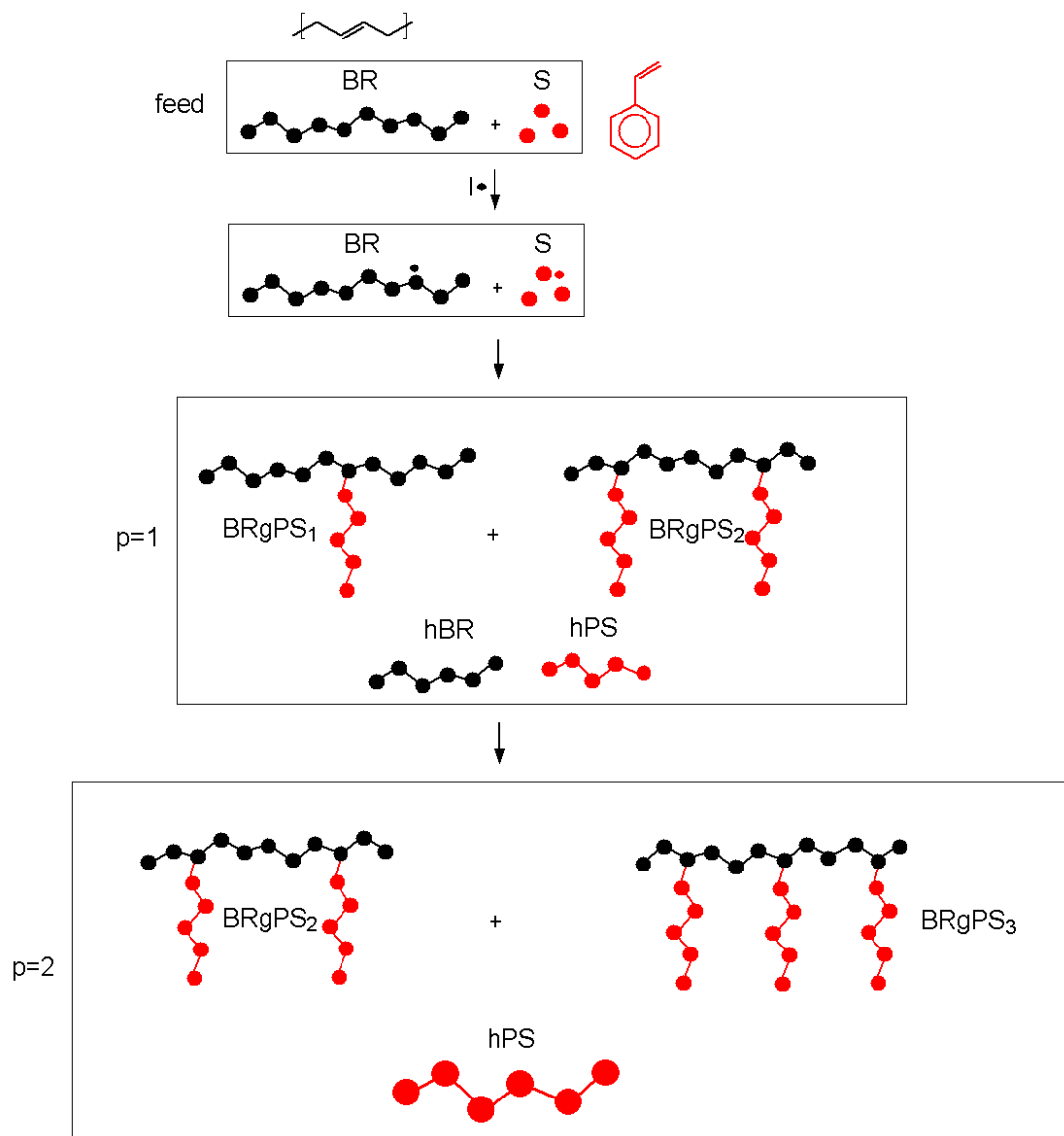


Abb. 1.31. HIPS-Prozess als Funktion des Umsatzes p

Beide sind über das S:BR-Ansatzverhältnis R (Gl. 1.12) miteinander verbunden:

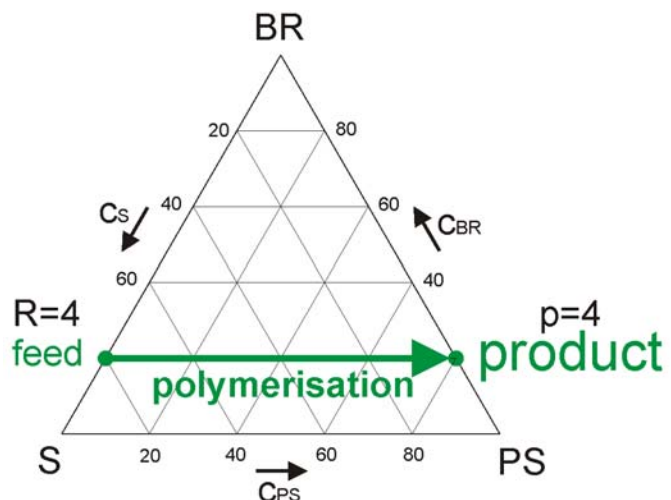
$$p = UR \quad (1.15)$$

In Abb. 1.32-1.34 sind die wichtigsten Phänomene dargestellt, die den HIPS-Prozess kennzeichnen. Im Dreiecksdiagramm in Abb. 1.32 ist der Pfeil der fortschreitenden Polymerisation eingezeichnet. Die Massenanteile der Komponenten ergeben sich aus R und p :

$$c_{BR} = \frac{1}{1+R} = \text{const} \quad c_{PS} = \frac{p}{1+R} \quad c_S = \frac{R-p}{1+R} \quad (1.16)$$

Das Ansatzverhältnis wird in der Regel auf $R \geq 4$ eingestellt, so dass Produkte mit ≤ 20 Gew% BR entstehen. Dies ist erwünscht, weil sie sonst zu weich werden. Schon bei den Blockcopolymeren in Abb. 1.29 war zu sehen, dass BR das PS merklich aufweicht.

Abb. 1.32.
Dreiecksdiagramm
der Batch-Polymerisation
des Styrols in einer BR/S-Lösung
mit dem Ansatzverhältnis
 $R = 4$



Das Eduktsystem BR/S ist zunächst homogen, im Reaktionsgemisch tritt aber schon früh Phasenseparation in eine BR/S- und eine PS/S-Phase ein, wobei in beiden das Styrol als Lösemittel fungiert (Abb. 1.33a).

In diesem Phasengemisch bildet erst die BR/S-Phase die Matrix. Wenn die fortschreitende Polymerisation dann immer mehr PS produziert, tritt aber eine Phaseninversion ein und die PS/S-Phase übernimmt die Rolle der Matrix [88], [91], [92]. Die Matrixumkehr tritt bei $p \cong 1$ ein, wo die beiden Polymeren in gleichen Anteilen ($c_{PS} = c_{BR}$) koexistieren (Abb. 1.33b).

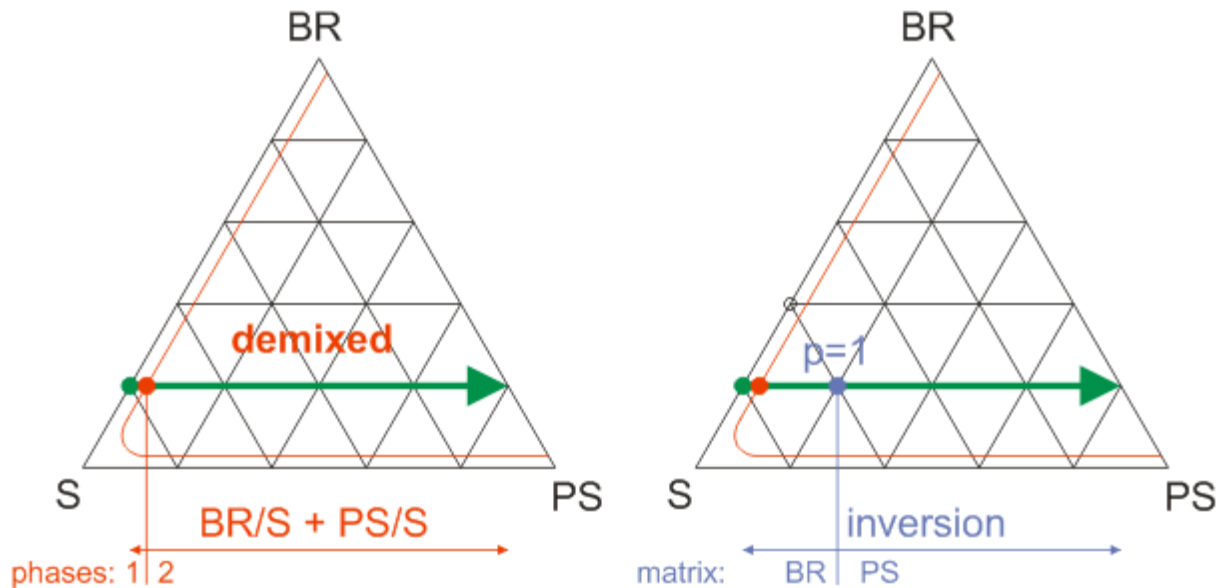


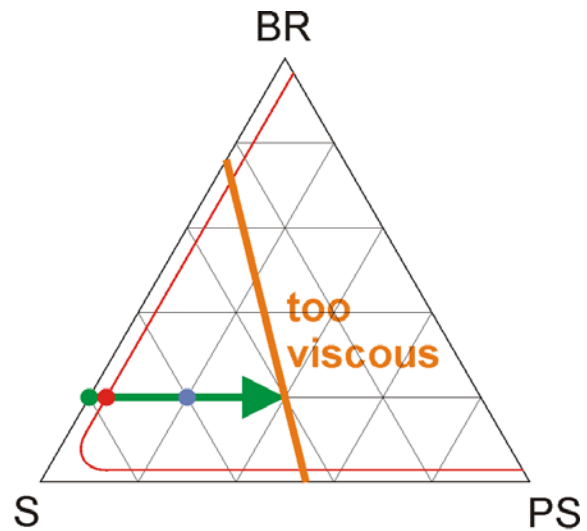
Abb. 1.33. Styrolpolymerisation in der BR/S-Lösung aus Abb. 1.32:
 (a) Mischungslücke (rot) mit Entmischungspunkt in Phasen BR/S und PS/S,
 (b) Phaseninversion bei $p \cong 1$ (blau): Matrixphase erst BR, dann PS

In fortgeschrittenen Stadien verarmt das System so sehr an Styrol, dass es im isothermen Betrieb (meistens bei 70-80 °C) für effizientes Rühren zu zäh wird (Abb. 1.34), so dass bei einem Umsatz $p \ll R$ abgebrochen werden muss. In der Praxis entgeht man diesem Problem, indem man die Temperatur stetig erhöht, um das Gemisch dünnflüssig zu halten. Später wird in dieser Arbeit die Alternative eines kontinuierlichen Prozesses diskutiert, in dem der gleiche Effekt erzielt wird (Kap. 2.5).

In Abb. 1.32-1.34 ist noch nicht berücksichtigt, dass die Polymerisation mit einer Kettenpfropfung einhergehen kann. Aggressive Initiatoren wie die Peroxide polymerisieren nicht nur das Styrol, sondern greifen auch die BR-Ketten an, auf denen dabei Radikale entstehen. Wie Abb. 1.31 zeigt, bilden sich deshalb Gemische von Pfropfcopolymerketten BR_gPS_g mit verschiedenen Astzahlen g . Zu Anfang dominieren Ketten BR_gPS_1 mit nur einem PS-Pfropf, später dann aber solche mit mehr Ästen, vor allem BR_gPS_2 und BR_gPS_3 . Daneben bleibt noch Homopolymer hBR übrig, das im Spätstadium schließlich verschwindet, und das Homopolymer hPS , das bei den üblichen Ansätzen mit $R \geq 4$ am Ende vorherrscht.

Abb. 1.34.

Dreiecksdiagramm mit Viskositätsgrenze, ab der das System nicht mehr rührbar wird



Dass die statistische Pfropfung verschiedene Pfropfketten BRgPS_g liefert, erwies sich als außerordentlich vorteilhaft: Die Koexistenz von Pfropfketten mit verschiedener Astzahl führt zu den Salamidomänen: In der Praxis wird in der Regel langkettiges BR mit Molmassen um $M_w \cong 200$ kg/mol eingesetzt und das PS ungefähr auf $M_w \cong 100$ kg/mol eingestellt. Pfropfcopolymerketten BRgPS_2 sind daher ungefähr massengleich aus BR und PS aufgebaut, während in den Ketten BRgPS_1 und BRgPS_3 das BR beziehungsweise das PS überwiegt.

Ausschlaggebend ist, dass sich diese Copolymere BRgPS_g nicht miteinander mischen und sich in Blends mit hBR und hPS verschieden anordnen. Wie in Abb. 1.35 dargestellt, besetzt BRgPS_2 in solchen Blends als lamellare Schicht die Grenzflächen, während BRgPS_1 und BRgPS_3 in einer der beiden Phasen Mizellen bilden. BRgPS_2 ist also grenzflächengängig, BRgPS_1 und BRgPS_3 nicht.

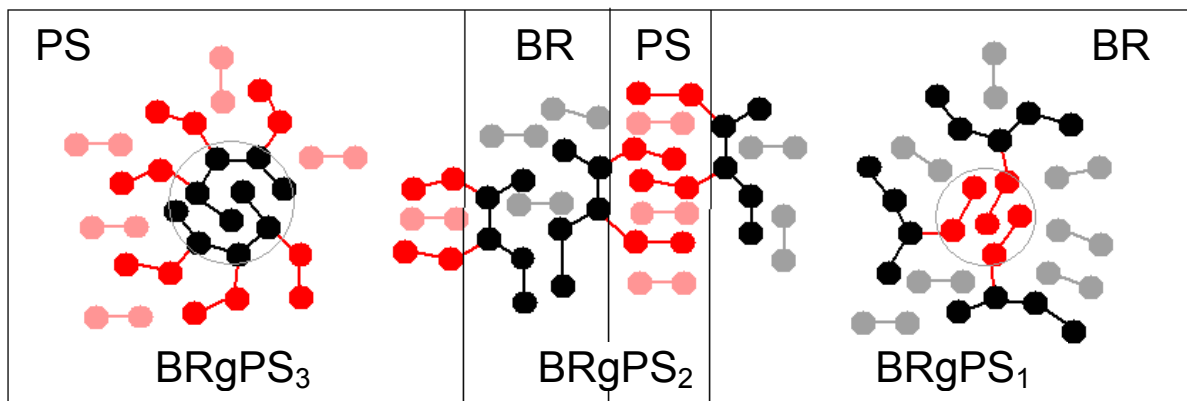


Abb. 1.35. Nanophasen der Copolymere BRgPS_n mit 1-3 Ästen: Mizellen $n = 1$ und $n = 3$, lamellare Grenzflächenschicht mit $n = 2$

Dass die verschiedenen Pfropfcopolymeren BRgPS_g miteinander unverträglich sind, wurde für das HIPS-System nachgewiesen [93]. Die Entwicklung der Phasenmorphologie des hPS, hBR, BRgPS-Polymergemischs wurde während der Styrolpolymerisation verfolgt, wobei der Mechanismus aufgeklärt wurde, nach welchem die Salamidomänen entstehen. Die Kinetik der Strukturbildung [90], [93-98] wurde an Zwischenproben zweierlei Art charakterisiert:

- *Trockenproben mit IS-Strukturen:* Die Probe aus dem Reaktionsgemisch wurde möglichst schnell getrocknet. Dabei blieben die Phasenstrukturen, die in der zweiphasigen Styrollösung im Reaktor vorlagen, weitgehend unverändert erhalten. TEM-Bilder reflektierten deshalb die jeweils aktuelle in-situ-Morphologie (*IS-Struktur*). Diese hängt einerseits von der Zusammensetzung des Polymergemischs ab, andererseits aber auch von den Scherfeldern, die der Rührer verursacht. Sie ist also ein Resultat des Zusammenspiels von Thermodynamik und Rheologie (*Rheomorphologie*).
- *Gießfilme mit TD-Strukturen:* Die Probe wurde erst mit Toluol verdünnt, bis die Lösung einphasig wurde. Dabei wurde die in-situ-Morphologie aufgelöst. Aus der homogenen Toluollösung wurde dann ein Film gegossen. Toluol wechselwirkt mit BR und PS gleich, es ist also nicht selektiv. Deshalb entstehen beim Trocknen des Films diejenigen Phasenstrukturen (*TD-Struktur*), die das Polymergemisch thermodynamisch bevorzugt. Das Gemisch ist somit im Film so nahe wie möglich an seinem morphologischen Gleichgewicht.

Für die Praxis wichtiger sind die IS-Strukturen. Die TD-Strukturen sind aber oft leichter charakterisierbar, weil viele TEM-Aufnahmen von ähnlichen Nanophasenstrukturen von Block- oder Pfropfcopolymeren schon früher aufgeschlüsselt wurden [90], [93], [94], [98]. Die TD-Aufnahmen helfen deshalb enorm bei der Interpretation der IS-Strukturen.

In Abb. 1.36a werden die Phasenstrukturen eines typischen HIPS-Ansatzes mit längeren BR- und kürzeren PS-Ketten beim Umsatz $p = 1.3$ gezeigt, wo die meisten Pfropfketten nur einen Ast tragen. Die TD-Phasenstruktur entspricht der Voraussage der Abb. 1.35: Die BRgPS₁-Ketten bilden Mizellen in der BR-Matrixphase. Wenige BRgPS₂-Ketten mit zwei Ästen umhüllen Domänen des PS-Homopolymers.

Die zugehörige IS-Struktur in Abb. 1.36b sieht auf den ersten Blick völlig anders aus. Statt des BR bildet PS die Matrix, und in ihr erkennt man typische Salamidomänen (Abb. 1.6). Tatsächlich ist der Unterschied zwischen der TD- und IS-Morphologie gar nicht so groß: Beide entsprechen nur einer Matrixinversion, die *in situ* wegen des Rührens im Reaktor einfach früher auftritt.

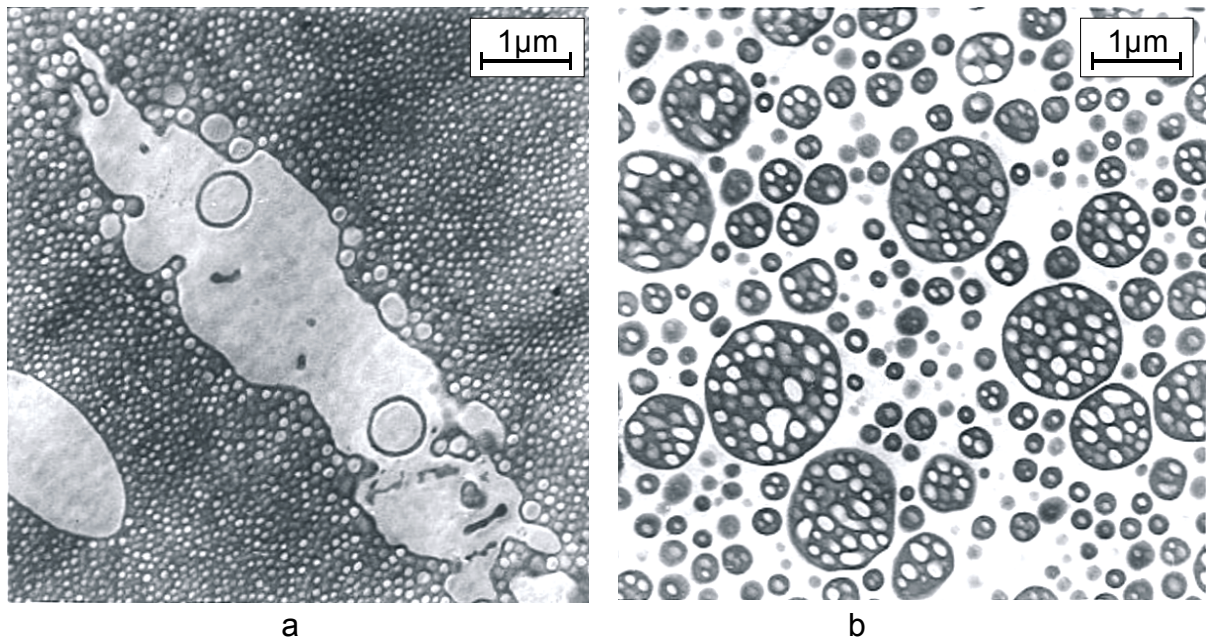


Abb. 1.36. HIPS-Strukturen [94] bei $p = 1.3$:
(a) TD, (b) IS

Die Entwicklung der Pfropfcopolymeren und deren Konsequenzen für die Phasenmorphologien wurde im Detail nicht am HIPS selbst, sondern in einer Modellstudie mit dem System PMMA/EP statt mit PS/BR analysiert [90]. Die folgenden Abbildungen stammen aus dieser Studie. Zunächst zeigt Abb. 1.37, dass sich dieses System beim Umsatz $p = 1.2$ genauso wie HIPS verhält. Die Morphologien entsprechen denen in Abb. 1.36. Die Morphologie in Abb. 1.37b wird *Baby Salami* genannt, weil sie unmittelbar nach der Matrixinversion in dieser Form geboren wird. Die Salamidomänen liegen dicht an dicht.

Interessant sind aber vor allem die Phasenstrukturen bei höheren Umsätzen. Die TD-Struktur in Abb. 1.38 bestätigt das Modell in Abb. 1.35. Beim Umsatz $p = 2.5$ findet man EPgPMMA₉ mit 1-4 Ästen, die buchstäblich vier getrennte Phasen bilden, EPgPMMA₁ eine mizellare, EPgPMMA₂ eine zylindrische, EPgPMMA₃ eine lamellare und EPgPMMA₄ wiederum eine mizellare Phase.

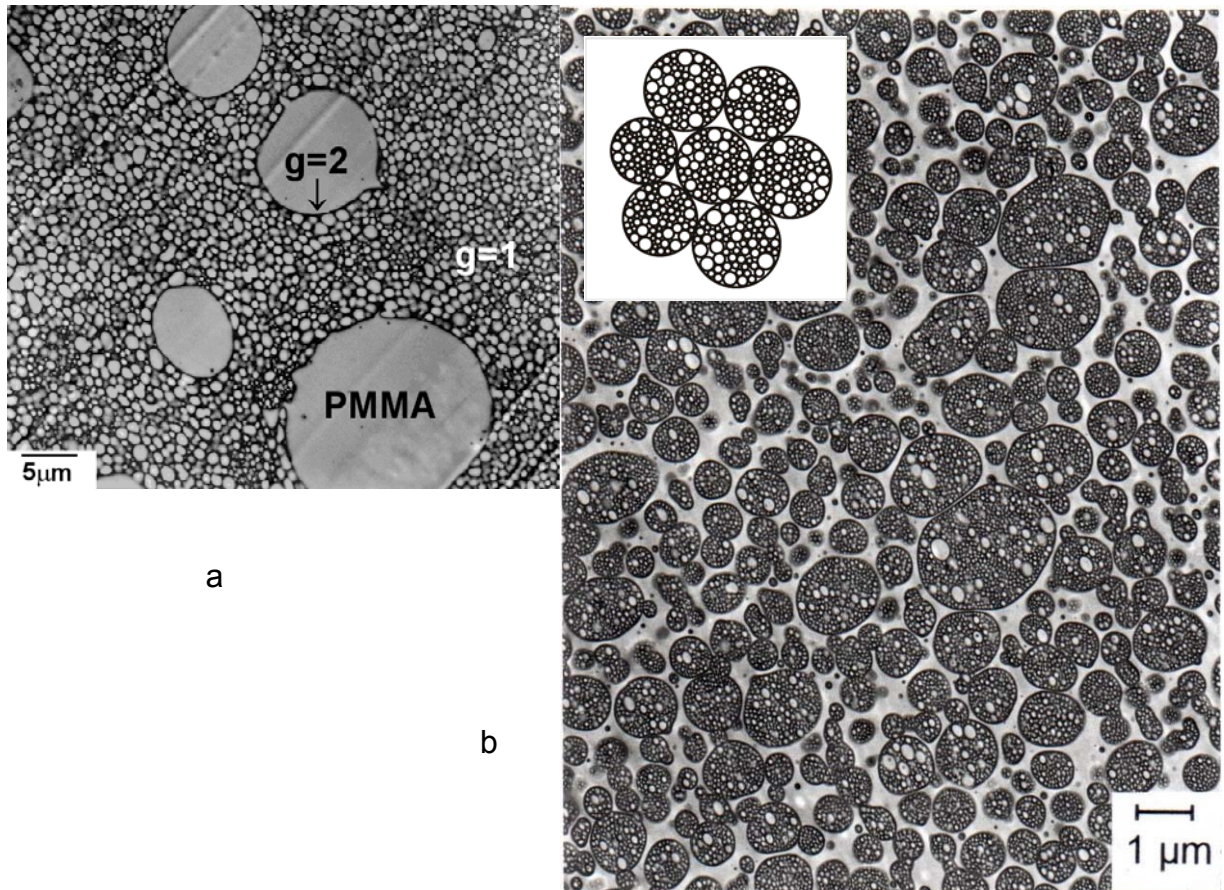
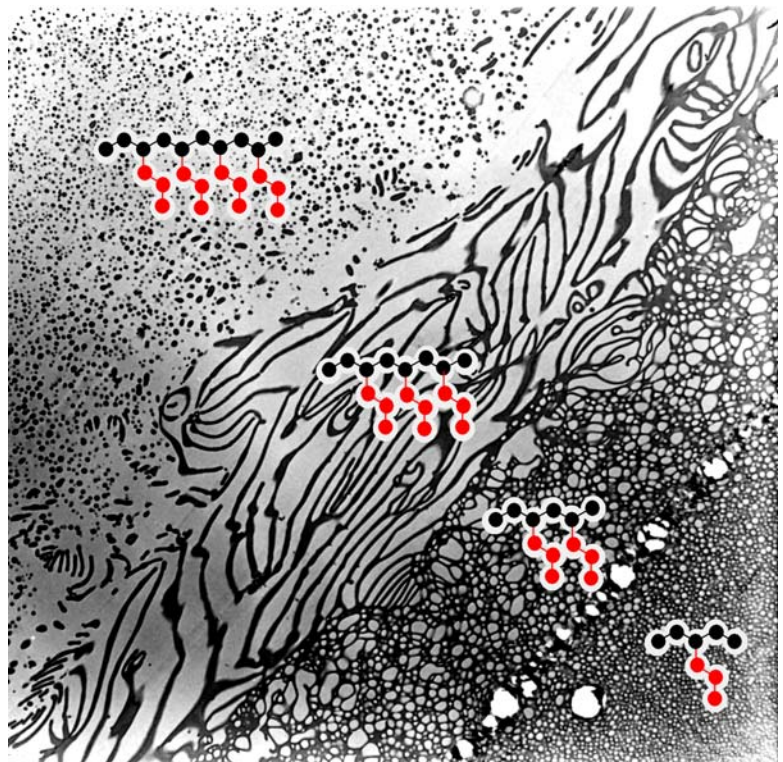


Abb. 1.37. System EP/PMMA/EPgPMMA nach der Matrixinversion bei $p = 1.2$ [90]
(a) TD, (b) IS: Baby Salami

Abb. 1.38.
Pfropfcopolymerketten
mit 1-4 Ästen, beim
Umsatz $p = 2.5$ in
Nanophasen getrennt



Diese Phasenseparationen werden von nur schwachen repulsiven Kräften zwischen den verschiedenen Copolymeren bewirkt. Die starken Scherfelder des Rührers im Reaktor zerstören filigrane Strukturen wie in Abb. 1.38. Im Reaktor entstehen ganz andere Morphologien als in den TD-Filmen. Wie sich die zunehmende Pfropfung auf die IS-Strukturen auswirkt, wird in Abb. 1.39 vorgestellt.

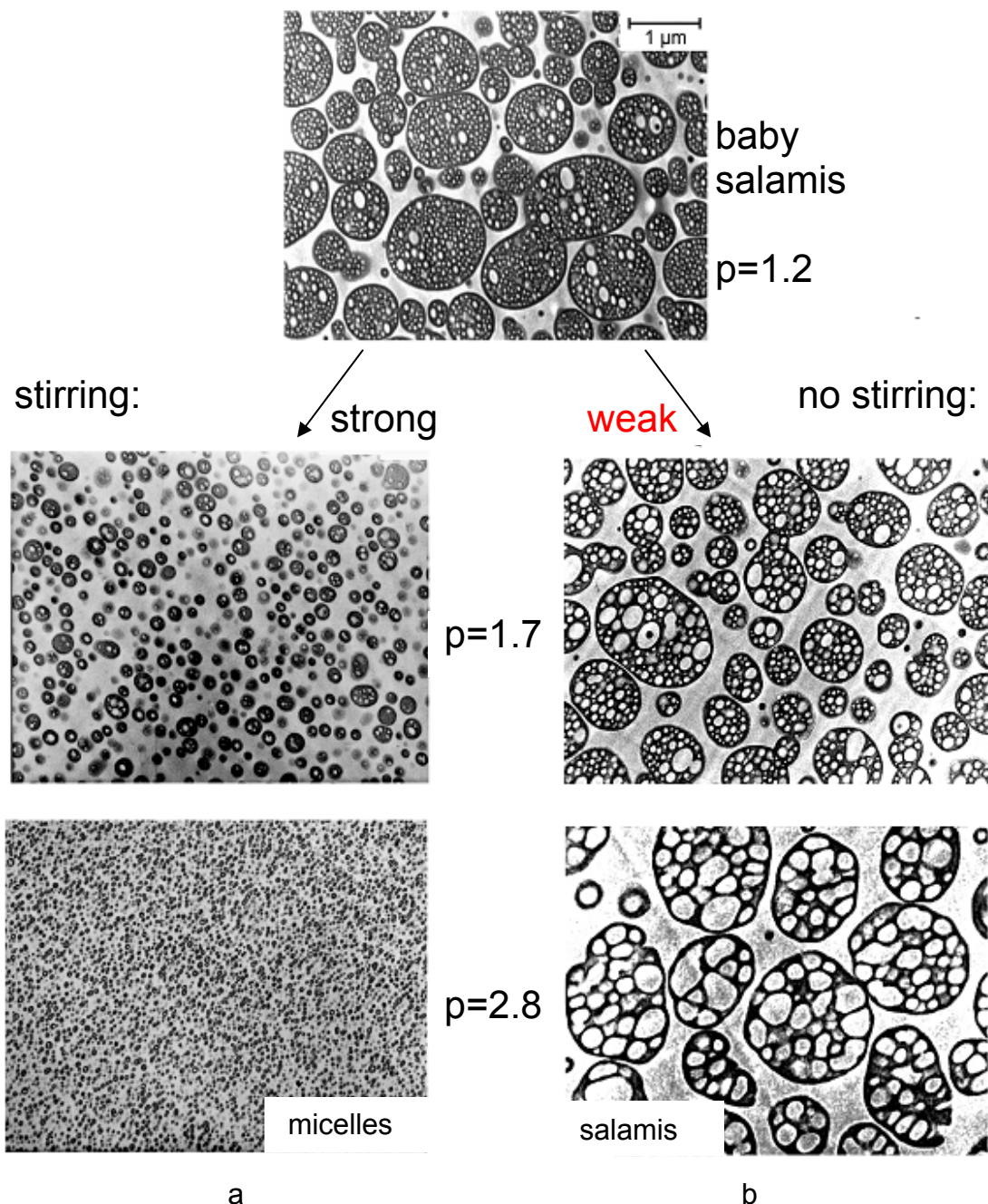


Abb. 1.39. Salamidomänen im Geburtsstadium ($p = 1.2$)

(a) verkleinern sich bei fortwährendem Rühren,

(b) blähen sich ohne weiteres Rühren auf

Das Rühren spielt nach dem Stadium der Baby Salamis bei $p \cong 1$ eine große Rolle:

- *Abb. 1.39a:* Wird bei einem Umsatz von $p > 1$ weiter gerührt, wobei höhergepfropfte Copolymerketten entstehen, zerfallen die Domänen immer mehr, bis am Ende nur noch einfache Vesikel und Mizellen übrigbleiben.
- *Abb. 1.39b:* Wird der Rührer aber bei $p > 1$ gedrosselt oder sogar abgestellt, bleibt die Salamistruktur erhalten. Die Mizellen in ihnen blähen sich nur zu Vesikeln auf. Am Ende stellt sich schon die in Abb. 1.6 gezeigte Morphologie ein, welche die kommerziellen HIPS-Produkte kennzeichnet. In der Praxis wird deshalb nur bis zum Stadium der Matrixinversion ($p \cong 1$) gerührt und danach nicht mehr.

Dieses Zusammenspiel der Chemie und Technologie bei der Pfropfcopolymerisation des Styrols in BR/S-Gemischen wurde erstaunlicherweise erst vier Jahrzehnte nach der Markteinführung des HIPS aufgeklärt [90], [93-98].

1.6 Ziel der Arbeit

Wie im vorigen Abschnitt ausgeführt wurde, entsteht die Salamistruktur des HIPS aus langkettigem BR, das mit kürzerkettigen gPS-Ästen besetzt wird, wobei auch Homopolymer hPS entsteht. So große Domänen können verhindert werden, wenn man die Pfropfketten aus kurzen BR-Ketten aufbaut. Kurze Ketten werden viel weniger intensiv bepfropft als längere, weshalb das Pfropfprodukt vorwiegend aus Ketten BRgPS_1 und BRgPS_2 mit nur einem Ast oder zwei Ästen bestehen wird. Gestaltet man zudem den Pfropfast lang, entstehen Produktgemische wie in Abb. 1.40a.

Pfropfketten dieser Bauweise können keine Salamidomänen bilden. Die Phasenstruktur sollte vielmehr, wie in Abb. 1.40b gezeichnet, aus Kugel- oder Zylinder-Nanomizellen des BR mit einem nanoskopischen Durchmesser a bestehen. Bei höheren Anteilen des Homopolymers hBR sind auch Nanolamellen denkbar. Theoretisch sollten solche Produkte somit ähnliche Eigenschaften wie Styrolux® (TTT) aufweisen, nämlich Transparenz und Schlagzähigkeit (Abb. 1.27b).

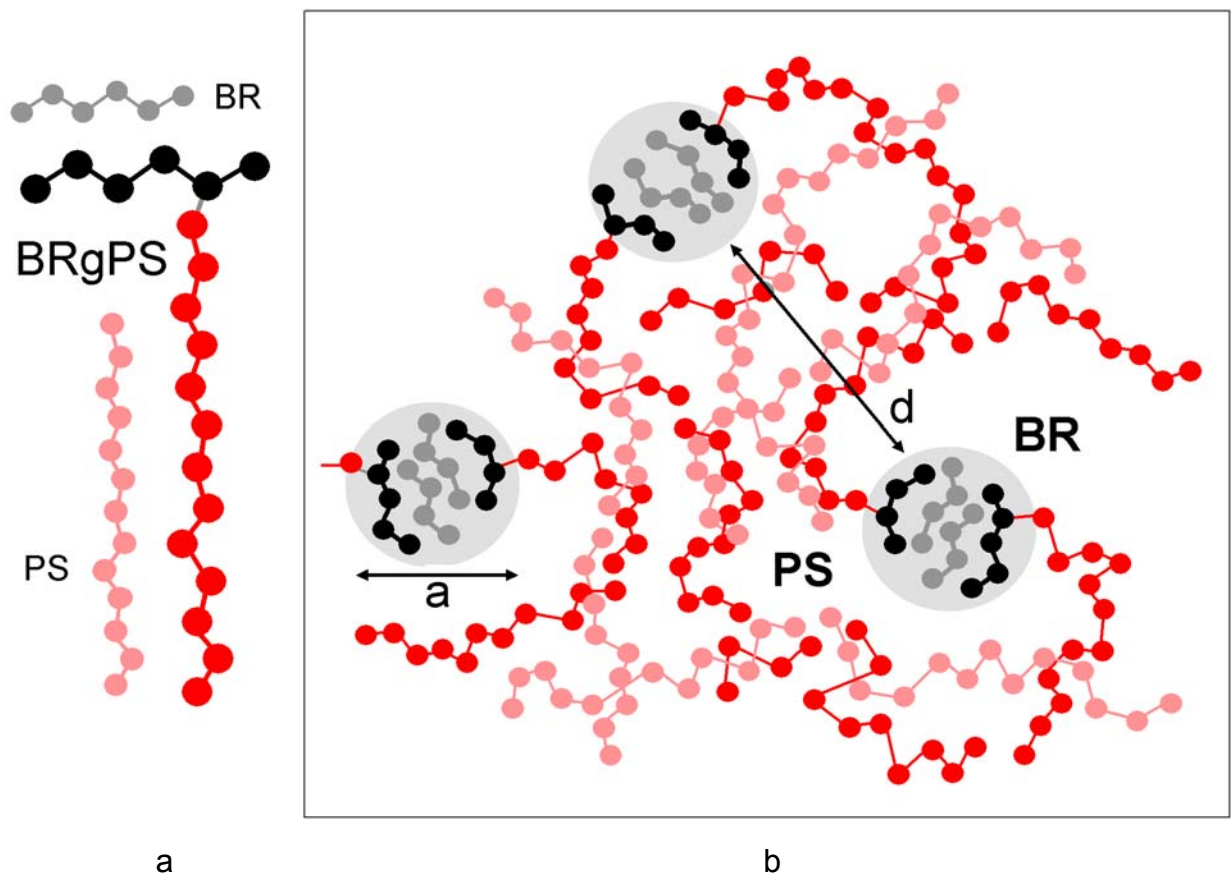


Abb. 1.40. Angestrebtes Pfropfprodukt:

(a) Ketten im Produktgemisch

(b) Mizellarstruktur

Diese Produkte entsprechen aber zugleich auch der präkavitierten Struktur in Abb. 1.18c: Die kurzen BR-Pfropfketten und freien BR-Ketten sollten weder miteinander vernetzt noch verschlauft sein. Deshalb sollten die Mizellen mechanisch kaum belastbar sein, sondern sich wie Poren verhalten. Wenn die Stegbreite d der PS-Matrix klein genug gestaltet werden, $d \leq D_{\text{crit}}$, sollten die Produkte dem Modell entsprechen.

Ob solche TTTs herstellbar sind, die man als Nano-HIPS bezeichnen kann, sollte mit dieser Arbeit geprüft werden. Im Erfolgsfall war eine Alternative zum Styrolux[®] zu erwarten, die den Vorteil hat, radikalisch anstatt anionisch herstellbar zu sein.

In Abb. 1.41 werden die für diese Arbeit relevanten Produkte nochmals einander gegenübergestellt. Als Vorbild eines TTTs dient das Styrolux® (Abb. 1.41a) und als Vorbild für die Synthese das HIPS (Abb. 1.41b). In Abb. 1.41c wird im Vorgriff des folgenden Kapitel schon ein Pfcopolymerprodukt mit einer mizellaren Nanostruktur gezeigt.

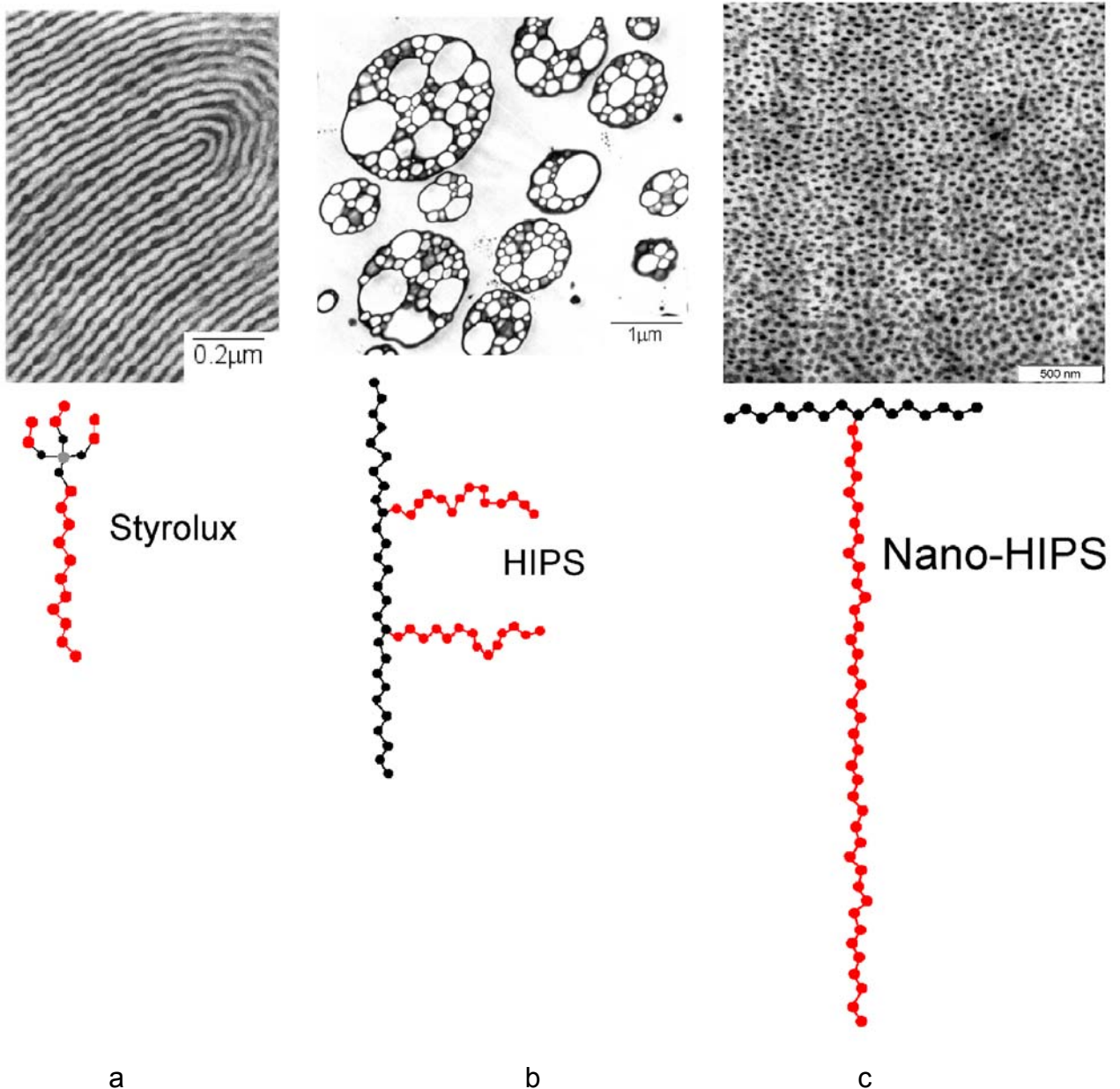


Abb. 1.41. TEM Bild und zugehörige Kettenarchitektur
(a) Styrolux, (b) HIPS und das in dieser Arbeit angestrebte (c) Nano-HIPS

2 Pfcopolymerisation: Grafting-From

Der HIPS-Prozess, der schon in Abb. 1.31 formuliert wurde, wird zu den *Grafting-From-Prozessen* gezählt, bei denen die Pfcopäste per Polymerisation auf die Hauptkette aufwachsen (während im *Grafting-Onto-Prozess* stattdessen fertige Ketten als Äste auf die Hauptkette gesetzt werden). Das Grafting-From wird im Folgenden mit Blick auf die in dieser Arbeit angestrebten Pfcopolymerisate im Einzelnen erläutert, wobei die wesentlichen Systemparameter sowie ihre Analytik und Modellrechnung beschrieben werden. Die Edukte, Synthesen und Analysemethoden werden dann in Kap. 3 beschrieben.

Die wichtigsten Parameter der Pfcopolymerisationen werden hier nochmals wiederholt. Das Ansatzverhältnis R (Gl. 1.12 \triangleq Gl. 2.1) beschreibt das Ausgangsverhältnis von Styrol und BR. Der Umsatz p (Gl. 1.14 \triangleq Gl. 2.2) spiegelt den Verlauf der Styrolpolymerisation wieder:

$$R = \frac{m_S}{m_{BR}}(t = 0) \quad (2.1)$$

$$p(t) = \frac{m_{PS}(t)}{m_{BR}(t = 0)} \quad 0 \leq p \leq R \quad (2.2)$$

2.1 Komponenten

Der Ansatz des HIPS-Prozesses besteht aus einem Polybutadien (BR) und Styrol (S) im S:BR-Verhältnis R (Gl. 2.1), wobei stets Styrol überwiegt ($R > 1$). Der Fortgang der Styrolpolymerisation wird mit dem Umsatz p (Gl. 2.2) beschrieben. Zwischenprodukte und das Endprodukt bestehen aus den Homopolymeren hBR und hPS und dem Pfcopolymer BRgPS mit seinen Komponenten Pfcoprückgrad g_{BR} und Pfcopfast g_{PS} . Sie können wie im Beispiel in Abb. 2.1 charakterisiert werden (wobei

Styrol nicht berücksichtigt wird). In Abb. 2.1a sind alle Gewichtsanteile w_i und Molmassen M_i angegeben, in Abb. 2.1b die Pfropfastzahl.

Die Gesamtanteile des BR und PS hängen vom Umsatz p ab:

$$w_{BR} = \frac{m_{BR}}{m} = \frac{1}{1+p} = w_{hBR} + w_{gBR}$$

$$w_{PS} = 1 - w_{BR} = \frac{p}{1+p} = w_{hPS} + w_{gPS}$$
(2.3)

Die Molmasse M_{BR} wird vorgegeben, die Molmasse M_{PS} hängt von der Polymerisationsvorschrift ab.

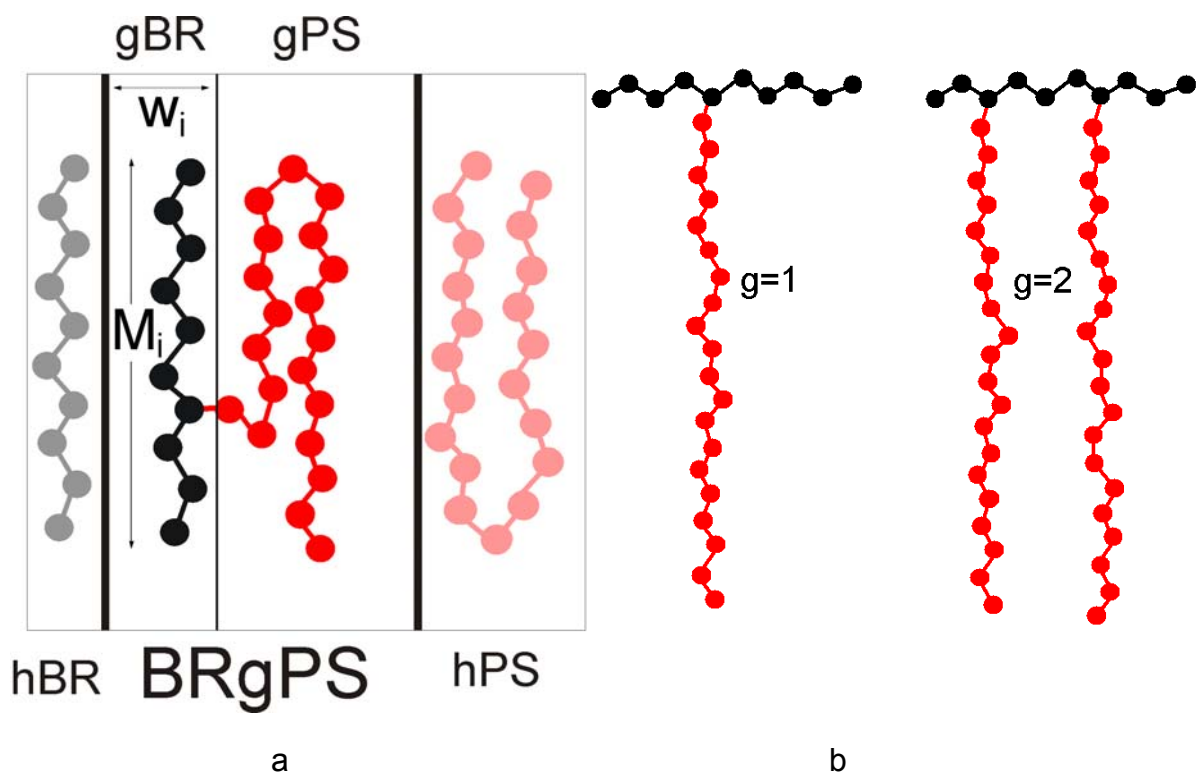
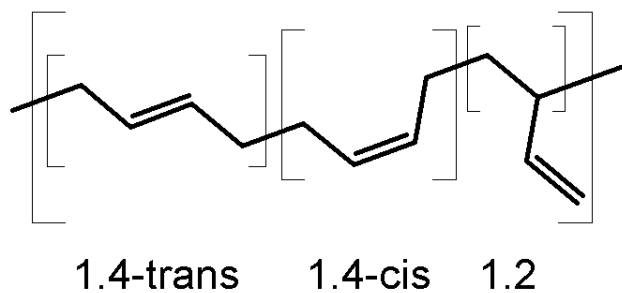


Abb. 2.1. Pfropfprodukte: (a) Gewichtsanteile w_i (Kästen) und Molmassen M_i (pro Punkt: 10 kg/mol), (b) Pfropfastzahl des Copolymers

2.2 Polybutadien (BR)

BR wird in der Praxis entweder radikalisch in Emulsion oder anionisch hergestellt. Im ersteren Fall sind die Ketten polydispers, im letzteren sind sie nahezu monodispers. Die Ketten enthalten drei Isomere der Butadienbausteine, die in 1.4-cis-, 1.4-trans- oder 1.2-Weise eingebaut sind (Abb. 2.2). Ihre Anteile werden ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt. Bei Emulsionspolymerisaten liegen die Verhältnisse ungefähr bei 2:2:1. Bei anionischer Polymerisation kann der 1.2-Anteil über den Initiator und das Lösemittel erheblich variiert werden [99].

Abb. 2.2.
Konstitutions- und Konfigurations-
isomere Wiederholungseinheiten
in BR-Ketten

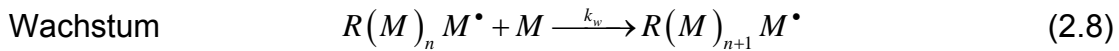
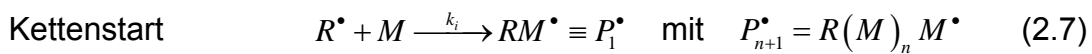
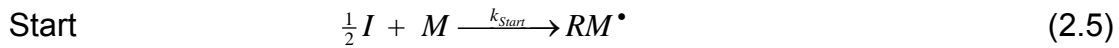


In dieser Arbeit wurden nur monodisperse BR-Typen aus der anionischen Produktion betrachtet (Kap. 3.1).

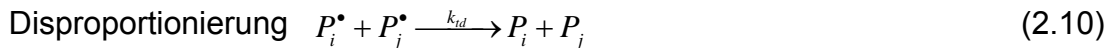
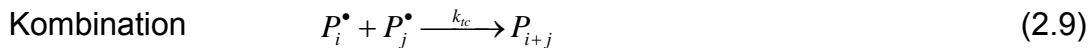
2.3 Styrolpolymerisation

Die Kinetik der radikalischen Polymerisation in homogener Phase wird nun in den für Polystyrol wichtigsten Schritten dargestellt [100]:

Reaktionsschema: (2.4)



Abbruch durch



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Startreaktion ist der Initiatorzerfall, wenn seine Zerfallskonstante k_d sehr viel kleiner ist als die des Kettenstarts k_i .

$$k_d \ll k_i \quad (2.11)$$

Dies ist bei sehr reaktiven Radikalen R_i^\bullet der Fall. Aus diesem Grund kann die Reaktionsgeschwindigkeit des Initiatorzerfalls v_d mit der der Kettenstartreaktion v_i gleichgesetzt und als Startgeschwindigkeit v_{Start} bezeichnet werden. Dabei stehen die Stoffmengen in runden Klammern, während die Stoffmengenkonzentrationen mit eckigen Klammern gekennzeichnet sind.

$$v_i = -\frac{d(R^\bullet)}{dt} = v_d = \frac{d(R_i^\bullet)}{dt} = v_{Start} = -2\frac{d(I)}{dt} = -2\frac{d[I]}{dt} = 2k_d[I] = k_{Start}[I] \quad (2.12)$$

Die Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt t ergibt sich durch Integration von Gl. 2.12.

$$[I]_t = [I]_{t=0} e^{-k_d t} \quad (2.13)$$

Die Radikalausbeute ist meist mit Verlusten behaftet. Nicht alle aus dem Initiator gebildeten Radikale R_i^\bullet stehen dem Kettenstart zu Verfügung. Deshalb wird in Gl. 2.12 der Radikalausbeutefaktor f eingeführt.

$$-\frac{d(R^\bullet)}{dt} = f \frac{d(R_i^\bullet)}{dt} = -2f \frac{d(I)}{dt} \quad (2.14)$$

$$v_{Start} = f k_{Start} [I] \quad (2.15)$$

Die geringe Konzentration des ersten Additionsprodukts $[P_1^\bullet]$ spielt für Gesamtpolymerisationsgeschwindigkeit v_p keine Rolle. Deshalb darf v_p mit der Wachstumsgeschwindigkeit v_w gleichgesetzt werden.

$$v_p = v_w = -\frac{d[M]}{dt} = k_w [M] [P^\bullet] \quad (2.16)$$

Die Gesamt-Ketten-Radikalkonzentration $[P^\bullet]$ ist definiert durch mit der Bedingung, daß die Wachstumsgeschwindigkeit k_w unabhängig von der Kettenlänge n ist.

$$[P^\bullet] = \sum_{n=0}^{n=P} [R(M)_n M^\bullet] \quad (2.17)$$

In der Abbruchreaktion verschwinden die Polymerradikale P^\bullet durch Kombination und Disproportionierung.

$$v_t = -\frac{d(P^\bullet)}{dt} = k_t [P^\bullet]^2 \quad \text{mit} \quad k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.18)$$

Die Änderung der Kettenradikalkonzentration ist die Differenz von Entstehungsgeschwindigkeit v_{Start} und Abbruchgeschwindigkeit v_t :

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = v_{Start} - v_t = \frac{d(R^\bullet)}{dt} + \frac{d(P^\bullet)}{dt} = f k_{Start} [I] - k_t [P^\bullet]^2 \quad (2.19)$$

Im stationären Zustand nach Bodenstein, in dem pro Zeiteinheit genau so viele Radikale durch Initiatorzerfall entstehen wie durch die Abbruchreaktion verbraucht werden, gilt also:

$$v_{Start} = v_t \quad \frac{d[P^\bullet]}{dt} = 0 \quad (2.20)$$

Dieser Zustand ist in der Praxis bereits nach wenigen Sekunden erreicht und bleibt erhalten, solange die Monomerkonzentration $[M]$ und die Radikalkettenkonzentration $[P^\bullet]$ konstant gehalten werden.

Die Radikalkettenkonzentration im stationären Zustand $[P^\bullet]^{stationär}$ wird durch Einsetzen von Gl 2.18 und Gl 2.19 in Gl 2.20 erhalten.

$$[P^\bullet]^{stationär} = \sqrt{[I] \frac{f k_{Start}}{k_t}} \quad (2.21)$$

Gl. 2.21 eingesetzt in Gl 2.16 ergibt die Polymerisationsgeschwindigkeit im stationären Zustand.

$$v_p^{stationär} = k_w [M] [P^\bullet]^{stationär} = k_w [M] \sqrt{[I]} \sqrt{\frac{f k_{Start}}{k_t}} \quad (2.22)$$

Die Polymerisationsgeschwindigkeit im stationären Zustand ist somit der Monomerkonzentration und der Wurzel der Initiorkonzentration proportional.

$$v_p^{stationär} \sim [M] \sqrt{[I]} \quad (2.23)$$

Der Umsatz U entspricht dem Integral der Propagationsrate:

$$U(t) = \int_0^t v_p dt \quad (2.24)$$

Die kinetische Kettenlänge \bar{v} (Gl. 2.25) wird durch den Quotienten aus Wachstums- (Gl. 2.22) und Abbruchgeschwindigkeit (Gl. 2.18) beschrieben.

$$\bar{v} = \frac{v_p^{stationär}}{v_{Start}} = \frac{v_p^{stationär}}{v_t} \quad (2.25)$$

Nach Einsetzen von Gl. 2.22 und Gl. 2.18 in Gl. 2.25 und Brucherweiterung mit $k_w[M]$ ergibt sich

$$\bar{v} = \left\{ \frac{k_w^2 [M]^2}{k_t} \right\} \frac{1}{v_p} = \frac{[M]}{\sqrt{[I]}} \left\{ \frac{k_w}{\sqrt{f k_{start} k_t}} \right\} \quad (2.26)$$

Die kinetische Kettenlänge ist somit proportional zur Monomerkonzentration aber reziprok zur Wurzel der Initiatorkonzentration („Wurzelgesetz“).

$$\bar{v} \sim \frac{[M]}{\sqrt{[I]}} \quad (2.27)$$

Die kinetische Kettenlänge \bar{v} verhält sich reziprok zu der Polymerisationsgeschwindigkeit (Gl. 2.26).

Für das Zahlenmittel des Polymerisationsgrads gilt bei fehlender Kettenübertragung:

$$\bar{P}_n = a \bar{v} \quad (2.28)$$

mit $a = 1$ bei Abbruch durch Disproportionierung und $a = 2$ bei Kombinationsabbruch. In der Realität liegt beide Mechanismen nebeneinander vor, wobei bei der Styrolpolymerisation der der Kombinationsabbruch bis 160°C überwiegt [4].

Die Polydispersität liegt damit im Bereich

$$1.5 < \frac{M_w}{M_n} = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} < 2 \quad (2.29)$$

wobei die untere Grenze durch Kombinationsabbruch und die obere Grenze durch Disproportionierungsabbruch zustande kommt.

Dies waren die wichtigsten Aspekte der Styrolpolymerisation in homogener Phase. Für weitere Themen wie Kettenübertragungsreaktionen, Inhibierung, Einfluss des Lösemittels auf den Initiatorzerfall und Geleffekt sei auf die Literatur [4], [100] verwiesen.

2.4 Pfropfcopolymerisation im BR/S-System

Bei der Polymerisation in BR/S-Lösungen greift der Initiator nicht nur das Styrol, sondern auch die BR-Ketten an. In Abb. 2.3 sind die Addition an die Doppelbindungen und die Wasserstoffabstraktion in α -Position des PB formuliert, die zu BR-Kettenradikalen führen, an denen dann idealer Weise PS-Pfropfäste aufwachsen. Im ungünstigsten Falle kommt es beispielsweise über eine Radikalkombination zu einer Vernetzung der Polybutadienketten untereinander. Die Reaktivität der Butadieneinheiten gegenüber oxydischen Initiatoren R_I^\bullet (Gl. 2.6) wie Benzoylperoxid nimmt in der Reihenfolge $1,4\text{-cis} \leq 1,4\text{-trans} \ll 1,2\text{-vinyl}$ zu [101], [102].

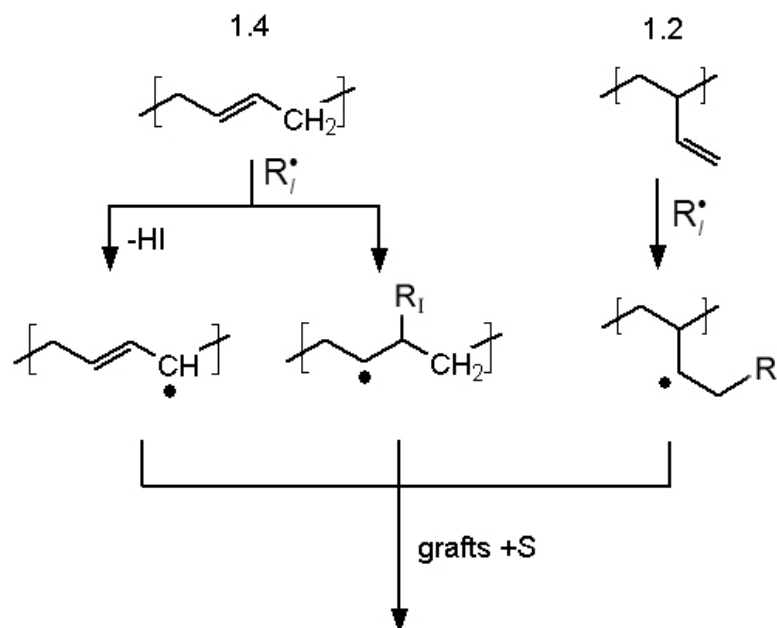


Abb. 2.3. Aktivierung des BR durch die Initiatorradikale R_I^\bullet

Aus Abb. 2.4 geht hervor, inwiefern sich die Pfropfcopolymerisation des Styrols in BR/S-Lösungen von seiner einfachen Homopolymerisation unterscheidet. Bei der Copolymerisation generiert der Initiator anteilig Styrol- und BR-Kettenradikale. Erstere starten Homopolymerketten (hPS), letztere Pfropfcopolymerketten (gPS). Jeder Initiator ist durch eine Selektivität ξ gekennzeichnet, die als Verhältnis der Ratenkonstanten k_{BR} und k_S definiert ist (Abb. 2.5).

$$\xi = \frac{k_{BR}}{k_S} = \frac{w_{gPS}}{w_{hPS}} R \quad (2.30)$$

Hohe Selektivität bedeutet hierbei viel Pfropfung.

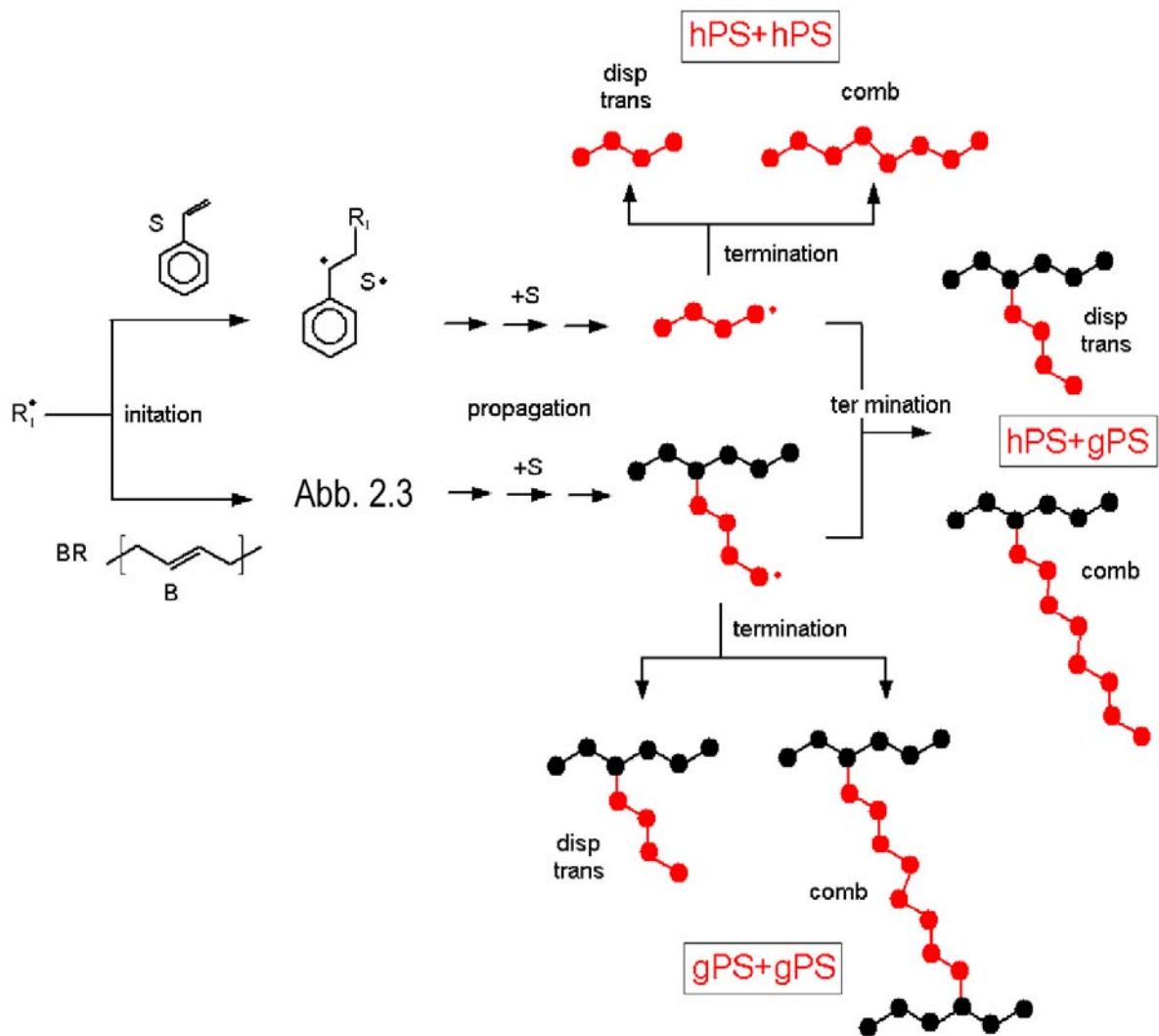
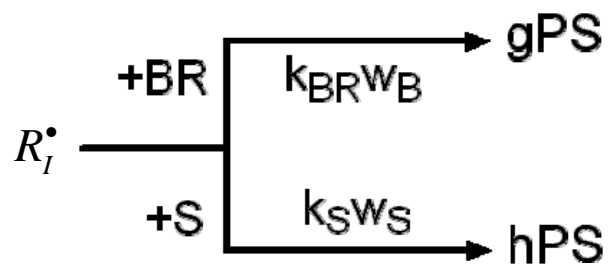


Abb. 2.4. Pfropfcopolymerisation des Styrols in BR/S-Lösungen zu Homopolymerketten (hPS) und Pfropfcopolymerästen (gPS): Initiation, Propagation und Termination durch Disproportionierung (disp), Kettentransfer (trans) oder Kombination (comb)

Abb. 2.5.
Selektivität beim
Initiatorangriff nach
Gl. 2.30



Die primären, vom Initiator generierten Radikale S^\bullet und B^\bullet lösen Polymerisation aus, die PS-Ketten aufbaut. Diese Propagationskinetik ist für Homopolymerketten hPS und Pfropfäste gPS gleich. Deshalb unterscheiden sich beide in ihren Molmassen kaum:

$$M_{PS} \cong M_{hPS} \cong M_{gPS} \quad (2.31)$$

Auch bei der Termination gibt es prinzipiell keine Unterschiede. Die PS-Kettenradikale desaktivieren sich wie bei der Homopolymerisation durch Disproportionierung, Kettentransfer oder Kombination. Bei den ersten beiden bleiben die Ketten unverändert, bei der Kombination verlängern sie sich. Der Abbruch hPS+hPS führt zu hPS-Ketten, der Kreuzabbruch hPS+gPS und der Abbruch gPS+gPS zu Pfropfcopolymerketten. Dabei muss der Kombinationsabbruch gPS+gPS hervorgehoben werden. Bei ihm werden zwei Pfropfcopolymerketten verknüpft, woraus eine Verzweigung resultiert. Dies führt bei erhöhtem Anteil dieser Kombination zu Netzwerken.

Zusammenfassend sind die Kennzeichen dieser speziellen Pfropfcopolymerisation, dass

- nebeneinander hPS- und gPS-Ketten entstehen.
- beide gleichartig wachsen (Beweis in Abb. 3.15).
- Produktgemische aus zwei Homopolymeren, übriggebliebenem hBR und hPS sowie einem Pfropfcopolymeren BRgPS, entstehen.
- sich die BR-Ketten zu stark verzweigten bis im Extremfall zu Netzwerken verbinden können (Abb. 2.3 und 2.4).

2.5 Initiator und Verfahren

Der Initiator der radikalischen Styrolpolymerisation wird in einem Gewichtsanteil

$$\mu = \frac{m_I}{m_S} \quad (2.32)$$

im Prozentbereich zugesetzt. Die Pfropfselektivität der verschiedenen Initiator Klassen gegenüber BR unterscheiden sich massiv. Azoinitiatoren, die stabilisierte Alkylradikale liefern, pfpfen BR kaum, während die reaktionsfreudigen Radikale aus peroxidischen Initiatoren BR intensiv pfpfen [101], [103-112]. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit Benzoylperoxid (BPO) eingesetzt.

BPO zerfällt thermisch aktiviert in zwei Radikale (Abb. 2.6). In Batch-Ansätzen wird BPO nur am Anfang zudosiert und verschwindet dann exponentiell (Gl. 2.13):

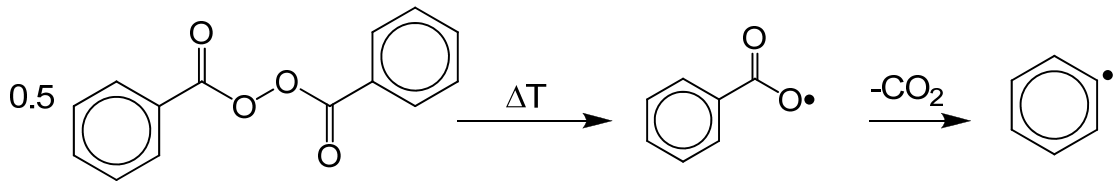


Abb. 2.6. Thermischer Zerfall des Initiators Benzoylperoxid (BPO)

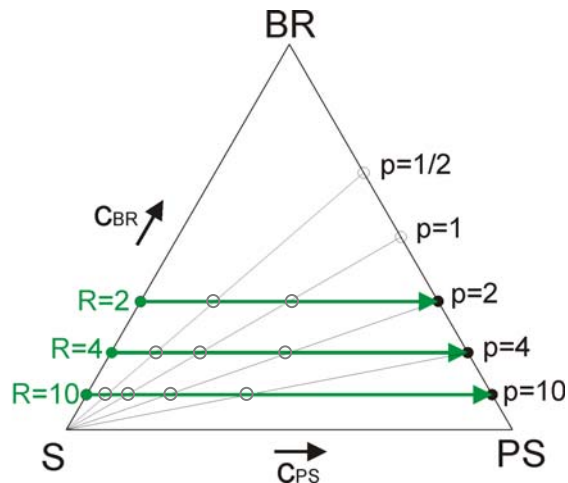
Der Anteil w_{hPS} des Homopolymers hPS im Pfpfprodukt ergibt sich aus der Selektivität ξ (Gl. 2.30), dem Ansatzverhältnis R (Gl. 2.1) und dem Umsatz p (Gl. 2.2):

$$w_{hPS} = \frac{w_{PS}}{1 + \frac{\xi}{R}} = \frac{pR}{(1 + p)(R + \xi)} \quad (2.33)$$

In Konti-Ansätzen wurde BPO stetig so zudosiert, dass seine Anfangskonzentration μ ungefähr erhalten blieb.

In Abb. 1.32 wurde der Gang der Styrolpolymerisation in BR/S-Lösungen als Pfeil in einem Dreiecksdiagramm beschrieben. In Abb. 2.7 ist dies nochmals für verschiedene Batch-Ansätze bis zum Endumsatz $p = R$ dargestellt. Auf den jeweiligen grauen Linien befinden sich Punkte gleicher Zusammensetzung p (Gl. 2.2). Sie zeigen an, wann der Polymerisationspfeil welchen Umsatz p durchläuft.

Abb. 2.7
Ternäres Diagramm
des BR/PS/S-Systems
mit Pfeilen für die
Styrolpolymerisation



Für R und p sind gewisse Grenzen zu beachten. Hohes R bedeutet viel Styrol, was die Pfropfung behindert, niedriges R kann die BR-Vernetzung fördern. Produkte mit zu hohem p enthalten zu wenig BR und sind deshalb spröde, solche mit zu niedrigem p enthalten zu viel BR und sind somit zu weich.

In Abb. 1.34 wurde schon angedeutet, dass das Styrol in dieser Arbeit fast nie durchpolymerisiert wurde, weil das Reaktionsgemisch bei isothermem Betrieb zu zähflüssig wird. Endprodukte mit $p = R$ wie in Abb. 2.7 wurden deshalb nicht erreicht. Die Polymerisation wurde stets vorzeitig abgebrochen.

In Abb. 2.8 werden deshalb nur Ausschnitte von Dreiecksdiagrammen gezeigt. Skizziert ist der Gang der Polymerisation nach drei verschiedenen Strategien: Beim Batch-Verfahren (Abb. 2.8a) verarmt das Gemisch so schnell an Styrol, dass die Viskositätsgrenze schon bei einem geringen Umsatz p erreicht wird. Beim Konti-Verfahren wird dem entgegen, indem Styrol mit der Dosierate

$$r = \frac{dm_s}{m_{BR} dt} \rightarrow R_p = R + rt \quad (2.34)$$

nachgefüttert wird. Das Ansatzverhältnis R (Gl. 2.1) erhöht sich dadurch stetig zum Verhältnis R_p . Die Polymerisation folgt dem Pfeil in Abb. 2.8b, der bei einem viel höheren Umsatz endet. Stufenweise Nachdosierung hat einen ähnlichen Effekt (Abb. 2.8c).

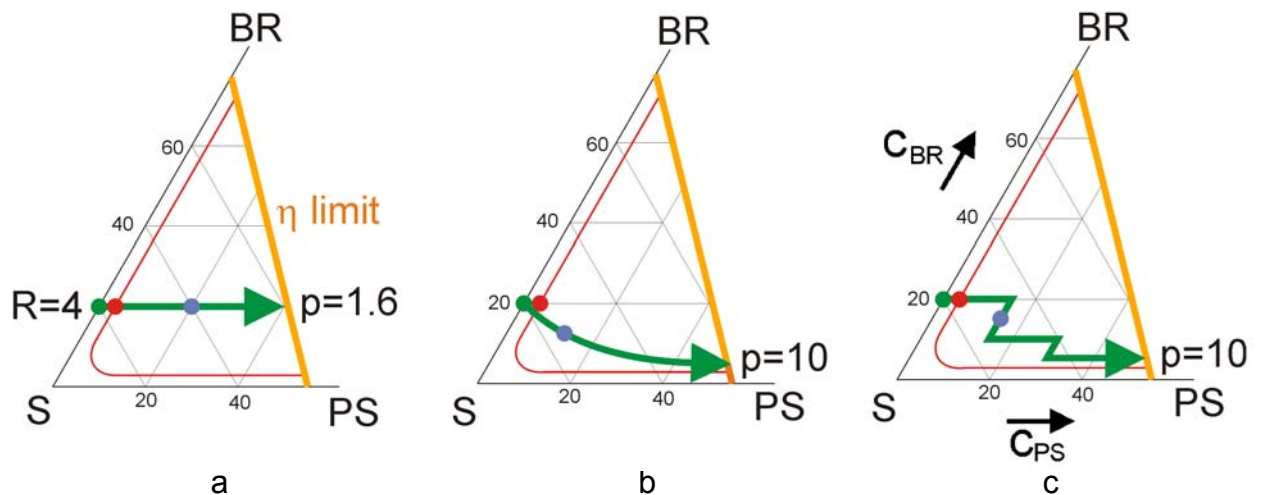


Abb. 2.8. Varianten der Reaktionsführung:

- (a) Batch, (b) kontinuierliche Zufütterung von Styrol+Initiator,
(c) stufenweise Zufütterung von Styrol+Initiator

Der optimale Umsatz p für die Pfropfprodukte konnte nicht vorhergesagt werden. Ihn zu bestimmen war eine essentielle Aufgabe dieser Arbeit.

2.6 Statistik der Pffropfung

In der Diskussion im vorigen Abschnitt zur Styrolpolymerisation in BR/S-Lösungen wurde die Pffropfung noch nicht berücksichtigt. Diese kann mit einem statistischen Modell beschrieben werden. Seine Hauptaussage betrifft die Pffropfwahrscheinlichkeit. Im Folgenden wird nur der Fall monodisperser BR-Ketten behandelt [90], [94].

Die Wahrscheinlichkeit einer BR-Kette aus genau b Monomeren und genau g Pffropfpunkten entspricht dem kombinatorischen Ansatz

$$n_{bg} = \binom{b}{g} \left(\frac{\gamma}{1-\gamma} \right)^g (1-\gamma)^b \quad (2.35)$$

wobei der Wahrscheinlichkeitsparameter γ angibt, wie wahrscheinlich eine bestimmte Einheit gepffropft ist. Dieser zentrale Parameter ist messbar (Molmassen M_B des Butadiens, M_{BR} der BR-Ketten, und zahlenmittlere Molekulargewicht M_{nPS} der PS-Ketten):

$$\gamma = \frac{w_{gPS}}{w_{BR}} \frac{M_B}{M_{nPS}} = \frac{M_B}{M_{nPS}} \left(1 - \frac{w_{hPS}}{w_{PS}} \right) p \quad (2.36)$$

Daraus ergibt sich die mittlere Pffropfastzahl

$$g = \sum_{g=0}^b g n_{bg} = \gamma \frac{M_{BR}}{M_B} = \frac{M_{BR}}{M_{nPS}} \left(1 - \frac{w_{hPS}}{w_{PS}} \right) p \quad (2.37)$$

Der Anteil des Homopolymeren hBR, bei dem $g = 0$, errechnet sich aus Gl. 2.33 zu

$$w_{hBR} = n_{g=0} w_{BR} = w_{BR} (1-\gamma)^{\frac{M_{BR}}{M_B}} \quad (2.38)$$

Im Mittelwert g in Gl. 2.37 sind noch die hBR-Ketten berücksichtigt. Wenn diese ausgeschlossen werden, ergibt sich für die wirklich gepfropften BRgPS-Copolymerketten mit mindestens einem Pfropfast eine mittlere Pfropfastzahl G von

$$G = \frac{\sum_{g=1}^b g n_{gb}}{\sum_{g=1}^b n_{gb}} = \frac{g}{1 - (1 - \gamma)^{\frac{M_{BR}}{M_B}}} \cong 1 + g \quad (2.39)$$

2.7 Phasenstrukturen

Außer dieser Analyse der Ketten in den Pfropfprodukten ist auch noch die Analyse ihrer Phasenmorphologien wichtig. Die in dieser Arbeit synthetisierten Produkte des in Abb. 1.40 dargestellten Typs weisen mizellare Nanostrukturen auf, in denen das BR die Mizellen aufbaut (Beispiel in Abb. 1.41c). Dies wird dadurch erreicht, dass die PS-Ketten länger als die BR-Ketten gestaltet werden.

Die wichtigen Parameter solcher Mizellstrukturen, in Abb. 2.9 eingezeichnet, sind *die Mizellgröße a* , ihr *gegenseitiger Abstand x* und *die Dicke des Matrixstegs d* zwischen ihnen. Für die Duktilität ist die Stegbreite d entscheidend.

Für Mizellstrukturen von Blockcopolymeren wurden in Gl. 1.9 Skalengesetze für die Größe a der Mizellen und den Abstand x zwischen ihnen als Funktionen der zahlenmittleren Molmassen M_{mic} und M_{bc} angegeben. Analog zu den Blockcopolymeren lassen sich die Skalengesetze der Pfropfprodukte aus dieser Arbeit wie folgt übertragen:

$$\begin{aligned} d &= x - a \\ a &\propto \sqrt[3]{M_{BR}^2} \\ x &\propto \sqrt[3]{(M_{BR} + GM_{nPS})^2} \end{aligned} \quad (2.40)$$

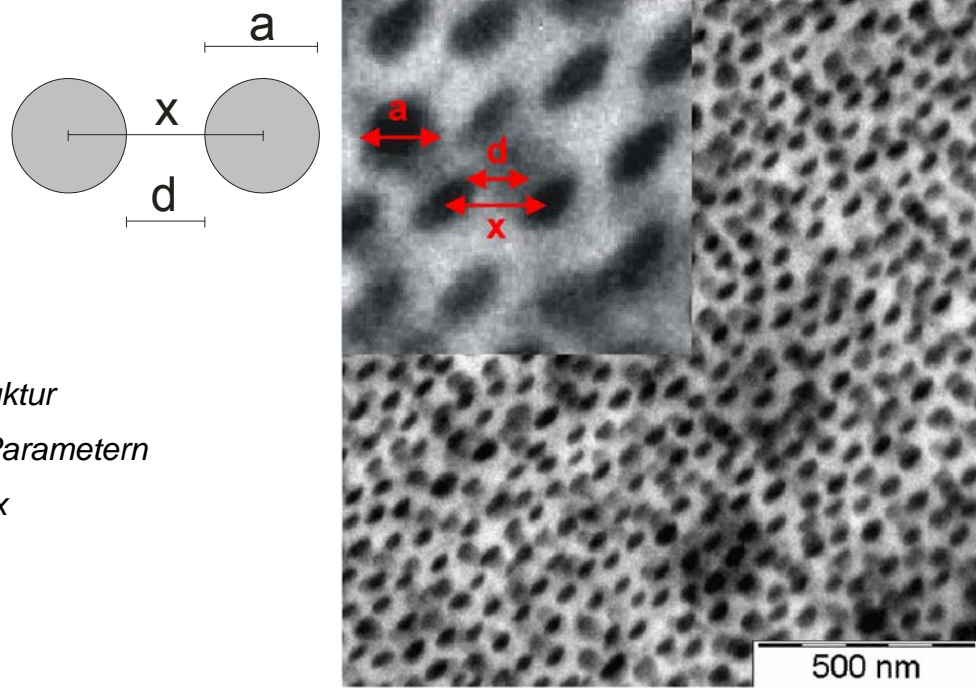


Abb. 2.9.

Mizellstruktur

mit den Parametern

a , d und x

Diese Pfropfprodukte bestehen aber nicht nur aus dem Pfropfcopolymeren BRgPS alleine, sondern mit den Anteilen w_{hBR} und w_{hPS} auch aus den Homopolymeren hBR und hPS. Beide wirken, wenn sie sich mit den jeweils entsprechenden Blöcken des Copolymeren mischen, morphologisch praktisch als Kettenverlängerer. Die Molmasse M_{BR} der BR-Hauptkette der Copolymeren vergrößert sich in den Produkten scheinbar zu M_{BR}^{mic} , die Molmasse der PS-Pfropfäste auf M_{PS}^{mic} und die Molmasse der Gesamtketten BRgPS auf M_{BRgPS}^{mic} :

$$M_{BRgPS}^{mic} = M_{BR}^{mic} + GM_{PS}^{mic} \quad (2.41)$$

$$M_{BR}^{mic} = \frac{M_{BR}}{1 - \frac{w_{hBR}}{w_{BR}}} \quad M_{PS}^{mic} = \frac{M_{PS}}{1 - \frac{w_{hPS}}{w_{PS}}}$$

Die wichtigsten Parameter der Mizellstruktur (Mizellgröße a , Stegbreite d) ergeben sich somit aus Gl. 2.40 mit Gl. 2.41:

$$a \propto \sqrt[3]{\langle M_{BR}^{mic} \rangle^2} \quad d = x - a = \sqrt[3]{\langle M_{BRgPS}^{mic} \rangle^2} - a \quad (2.42)$$

3 Substanzen, Reaktionen und Analytik

In diesem Kapitel werden erst die Edukte und die Verfahren der Pfropfcopolymerisation beschrieben und dann die Analytik der Pfropfgemische, die schon in Abb. 1.31 dargestellt waren. Ziel der Analytik war, Diagramme wie in Abb. 3.1 zu erstellen (etwas einfacher als Abb. 2.1), die den Umsatz p , die Massenanteile w_i der Komponenten, ihre Molmassen M_i und die mittlere Pfropfastzahl G angeben. Essentiell sind die Parameter

$$p, M_{BR}, M_{wPS}, w_{hBR}, w_{hPS}, G$$

von denen alle messbar sind außer der Pfropfastzahl G , die sich aus Gl. 2.35 und Gl. 2.37 ergibt. Die Molmassen in Abb. 3.1 erfordern einen Kommentar: Für die PS-Ketten wird das Gewichtsmittel M_{wPS} angegeben, nicht das Zahlenmittel M_{nPS} , weil die Morphologien von den Massen (über die Volumenbrüche und Dichten) abhängen. Für die BR-Ketten gibt es diese Unterscheidung praktisch nicht, weil $M_w \cong M_n$.

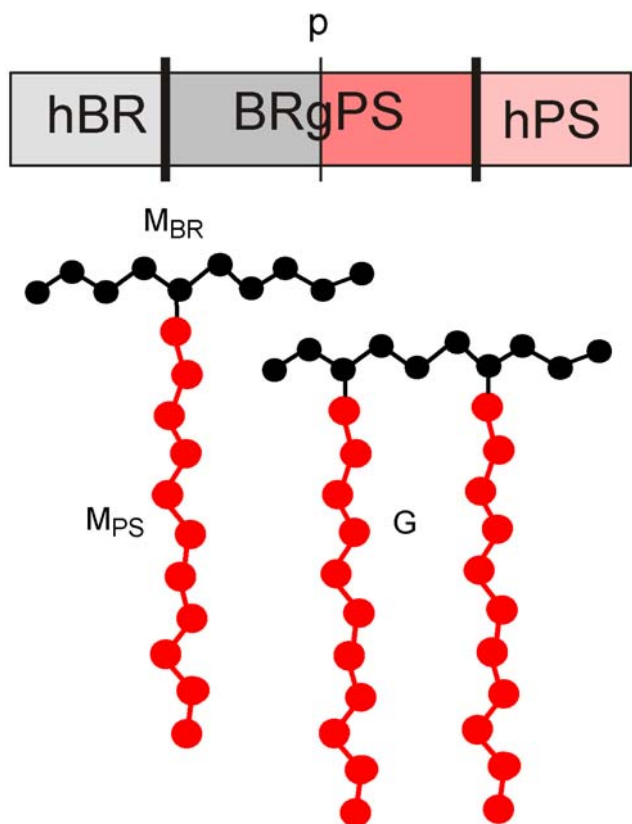


Abb. 3.1.
Beschreibung der Massenanteile,
der Molmassen und der Pfropfastzahl
im Pfropfprodukt

Aus den Pfropfprodukten wurden Filme und Extrudate hergestellt, deren Phasenstrukturen und mechanische Eigenschaften geprüft wurden.

3.1 Polybutadiene (BR)

Die eingesetzten BR-Typen wurden von der BASF als Produkte der anionischen Polymerisation in Cyclohexan mit Butyllithium bei 30°C für diese Arbeit bereitgestellt (Tab. 3.1). Die Cyclohexanlösung wurde mit 25 Gew% BR-Gehalt angeliefert, versetzt mit dem Stabilisator 2,6-Di-t-butyl-p-kresol (BHT).

Tab. 3.1. BR-Typen

		M_n [kg/mol]	M_w/M_n
BR10T	Lithen N4-9000	10	1.08
BR45T	GK 303-067-E	45	1.2
BR50T	GK 0729/090	50	1.06
BR60T	GK 0729/091	60	1.08
BR80T	GK 0729/110	80	1.09
BR100T	GK 0303/86	95	1.12

Die BR-Lösung wurde mit weiterem Cyclohexan auf 3 Gew% verdünnt. Nur in dieser hohen Verdünnung ließ sie sich extrem fein in Methanol dispergieren. Das BR wurde im zehnfachen Volumen Methanol ausgefällt, um den Stabilisator zu entfernen. Danach wurde filtriert und das Produkt im Vakuum unter Lichtausschluss bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das BR fiel am Schluss transparent an.

Die GPC-Kurven in Abb. 3.2 lassen die geringe Polydispersität der anionischen BR-Typen erkennen. In Kap. 4 und Kap. 5 wird sich diese Monodispersität als vorteilhaft erweisen, weil ihre schmalen Peaks sich in den GPC-Kurven der Pfropfprodukte klar abheben.

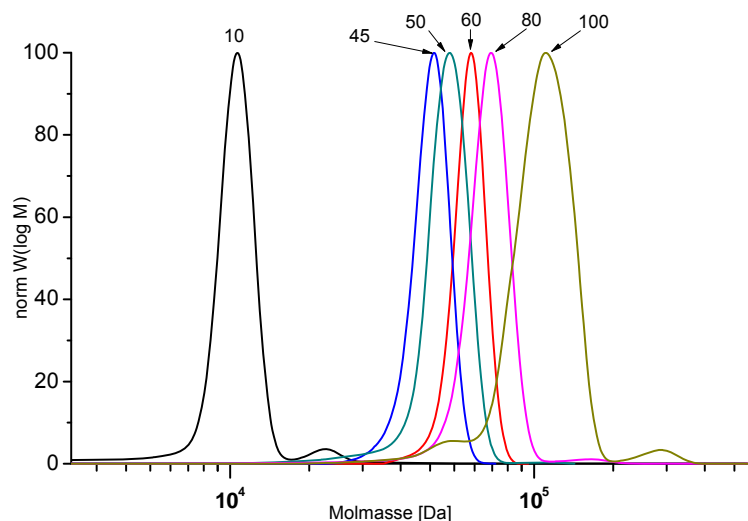
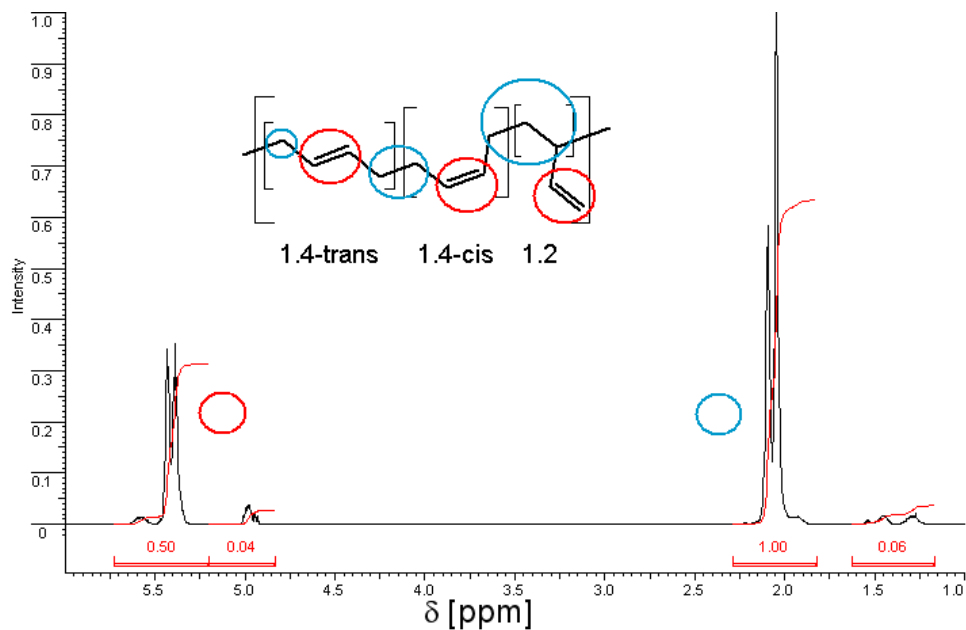


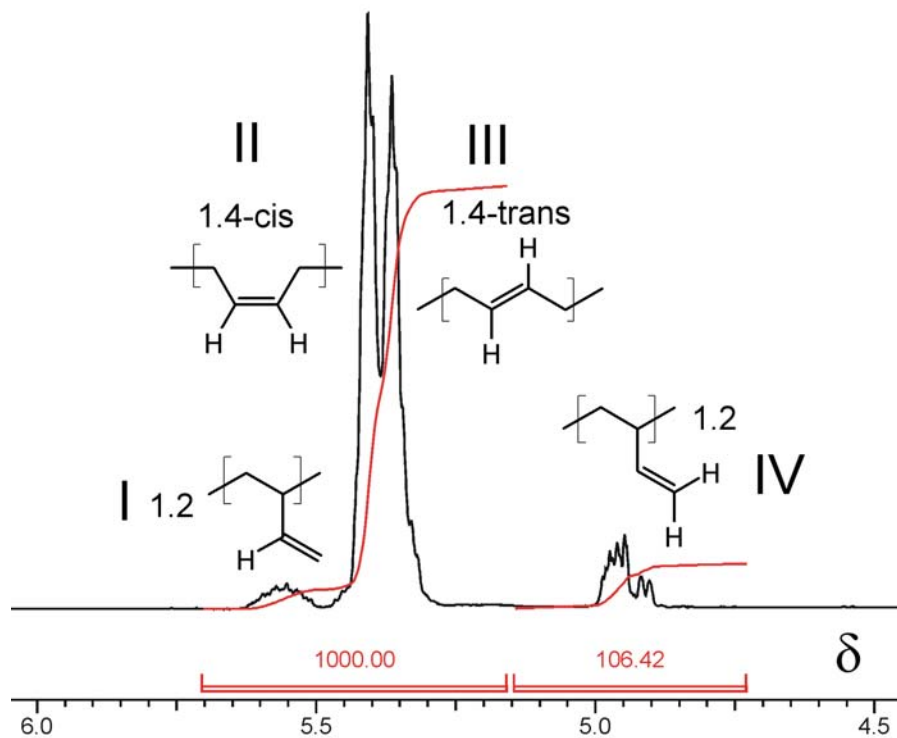
Abb. 3.2.
Molmassenverteilung
der Polybutadiene (Tab. 3.1)

Die BR-Ketten bestehen aus drei Butadien-Isomeren, 1,4-cis-, 1,4-trans- und 1,2 (Abb. 2.2). Im ^1H -NMR-Spektrum sind die aliphatischen und olefinischen Protonen getrennt (Abb. 3.3a). Im Olefinbereich sind die drei Isomeren getrennt (Abb. 3.3b). Die Anteile c_i ergeben sich aus Gl. 3.1 mit Abb. 3.3b [113]:

$$c_{trans} = \frac{III}{II + III + IV} \quad c_{cis} = \frac{II}{II + III + IV} \quad c_{1,2} = \frac{IV}{II + III + IV} \quad (3.1)$$



a



b

Abb. 3.3. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 300MHz) der anionischen BR-Typen:
(a) Überblick, (b) olefinische Protonen

In allen BR-Typen waren die 1.4-Isomeren in nahezu gleichen Anteilen vorhanden. Aus Abb. 3.3b ergibt sich ein 1.2-Isomeranteil von 11 %. Diese Verteilung ist kennzeichnend für die Polymerisation mit Butyllithium in Cyclohexan. Der geringe 1.2-Anteil war gewollt: Die Reaktivität und damit die Gefahr der Vernetzung der Butadienketten nimmt in der Reihenfolge $1.4\text{-cis} \leq 1.4\text{-trans} \ll 1.2$ zu [99], [101]. Sie sollte minimiert werden.

3.2 Pfropfcopolymerisationen

Der Aufbau für die Pfropfcopolymerisation wurde auf Batch- und Konti-Prozesse eingestellt (Abb. 3.4). Ein 500ml-Planschliffreaktor (Abb. 3.5) wurde mit einem Anker-rührer versehen, dessen Form ebenmäßiges Rühren bis zum Gefäßrand erlaubte. Die Drehzahl war veränderbar und das Drehmoment konnte mitgeschrieben werden. Effizientes Vermischen wurde durch einen Strömungsbrecher bewirkt (Abb. 3.6). Durch diesen lief ein Thermoelement, eine Inertgasleitung und ein Dosierschlauch für kontinuierliche Monomerzufuhr (Anhang B: Abb. B.3). Der Reaktor, mit einem aufgesetzten Intensivkühler, wurde mit einem regelbaren Ölbad beheizt. Inertgas wurde wahlweise durch den Planschliffaufsatz oder durch den Strömungsbrecher eingeleitet und durch den Kühler abgeführt. Details zu den Geräten sind in Anhang A und B aufgeführt.



Abb. 3.4
Apparatur zur
Pfropfcopolymerisation

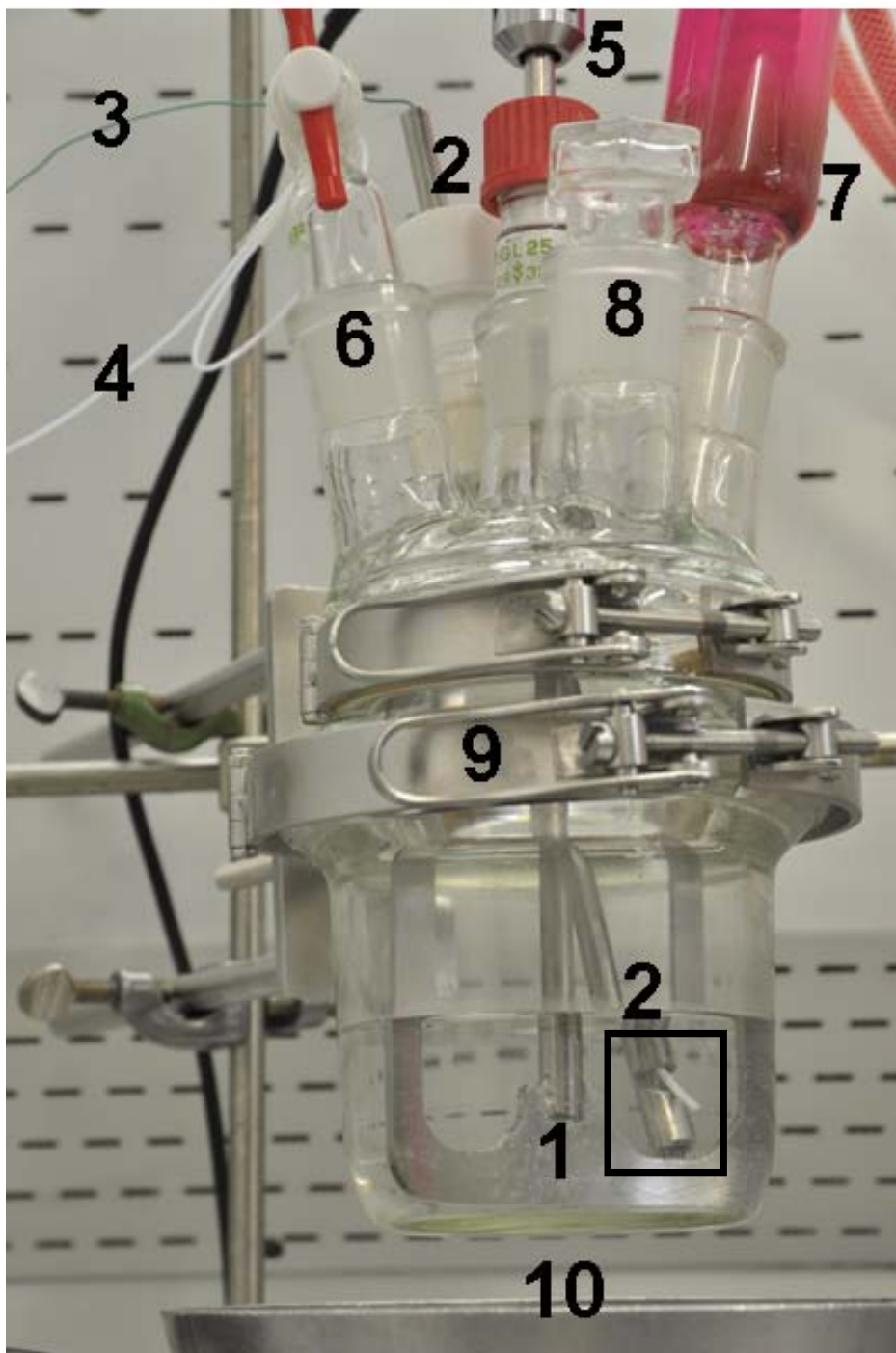
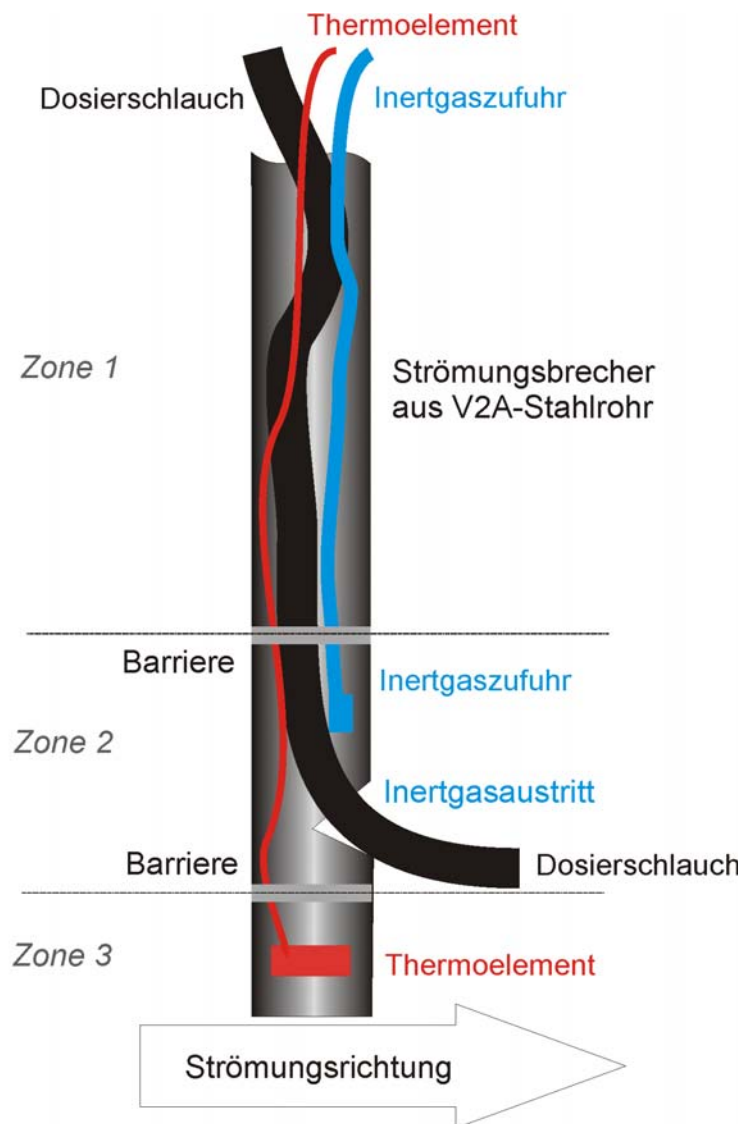


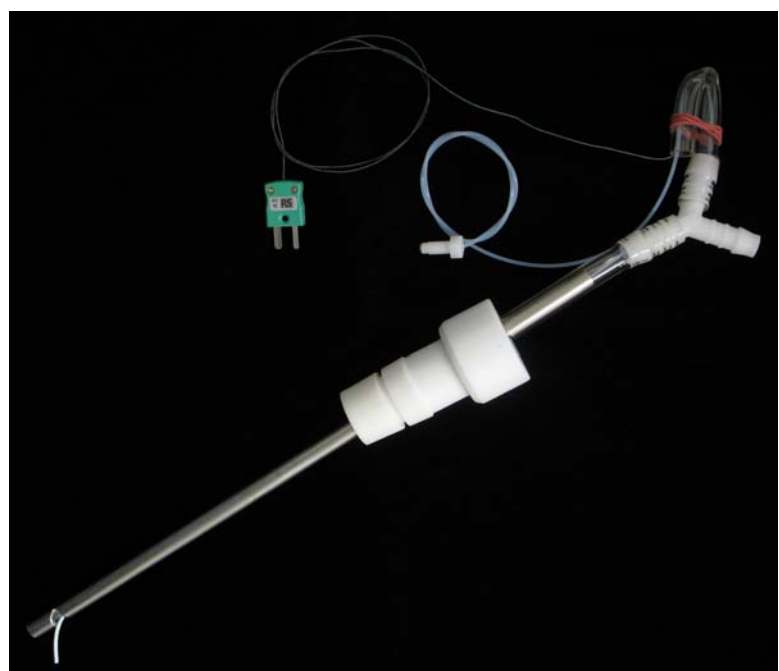
Abb. 3.5. Reaktor: 1 Ankerrührer, 2 Strömungsbrecher (Details in Anhang B),
 3 Thermoelement, 4 Dosierung, 5 Rührmotor, 6 Inertgas, 7 Kühler,
 8 Probenentnahme, 9 Halterung, 10 Ölbad

Abb. 3.6.
 Strömungsbrecher
 (a) Schema
 mit Thermoelement,
 Dosierleitung und
 Inertgaszufuhr.
 (b) Foto der kompletten
 Strömungsbrechereinheit,
 Erklärung in Abb. B.3.
 (Anhang B)

(a)



(b)



3.2.1 Batch-Prozess

Das aus dem Cyclohexan isolierte BR wurde geschnitzelt und dann unter Schutzgas bei Raumtemperatur im gewünschten Verhältnis R (Gl. 2.1) in 3-6 h unter Rühren in Styrol gelöst. Das Auflösen wurde über das Drehmoment am Rührer verfolgt. Die Stufe in Abb. 3.7a zeigt den Lösevorgang an.

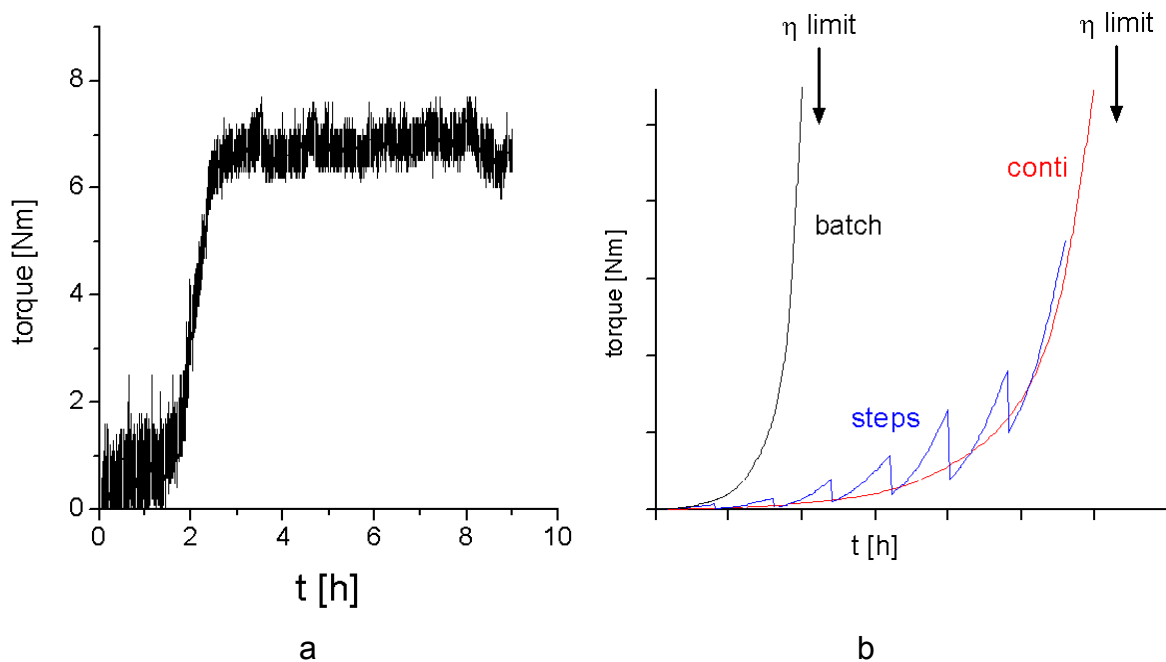


Abb. 3.7. Lösungsviskosität: (a) Drehmomentaufnahme am Rührmotor während des Lösens von BR in Styrol, (b) Typische Drehmomentskurven bei verschiedenen Reaktionsführungen (Abb. 2.8)

Das Styrol enthielt noch seinen Stabilisator BHT. Die BR/S-Lösung wurde auf die Solltemperatur erwärmt, dann wurde unter starkem Rühren der Initiator Benzoylperoxid (BPO, in 3 ml Styrol) im Verhältnis μ (Gl. 2.32) eingemischt. Der Stabilisator BHT wurde vom Initiator zerstört (überfahren). Die Polymerisation wurde durch Messung der Zeit (6-24 h), der Temperatur (70-80 °C) und des Drehmoments als Maß für die Viskosität überwacht. Das Reaktionsgemisch war anfangs transparent, trübte sich aber schon nach wenigen Minuten aufgrund von Phasenseparation ein (Abb. 1.33a).

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation wurde vom Zerfall des Initiators BPO bestimmt, also von der BPO-Konzentration μ und der Reaktionstemperatur T . Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ des Zerfalls liegt bei 70-80 °C bei einigen Stunden (Abb. 3.8a). Sie ist nur geringfügig vom Medium abhängig (Abb. 3.8b)

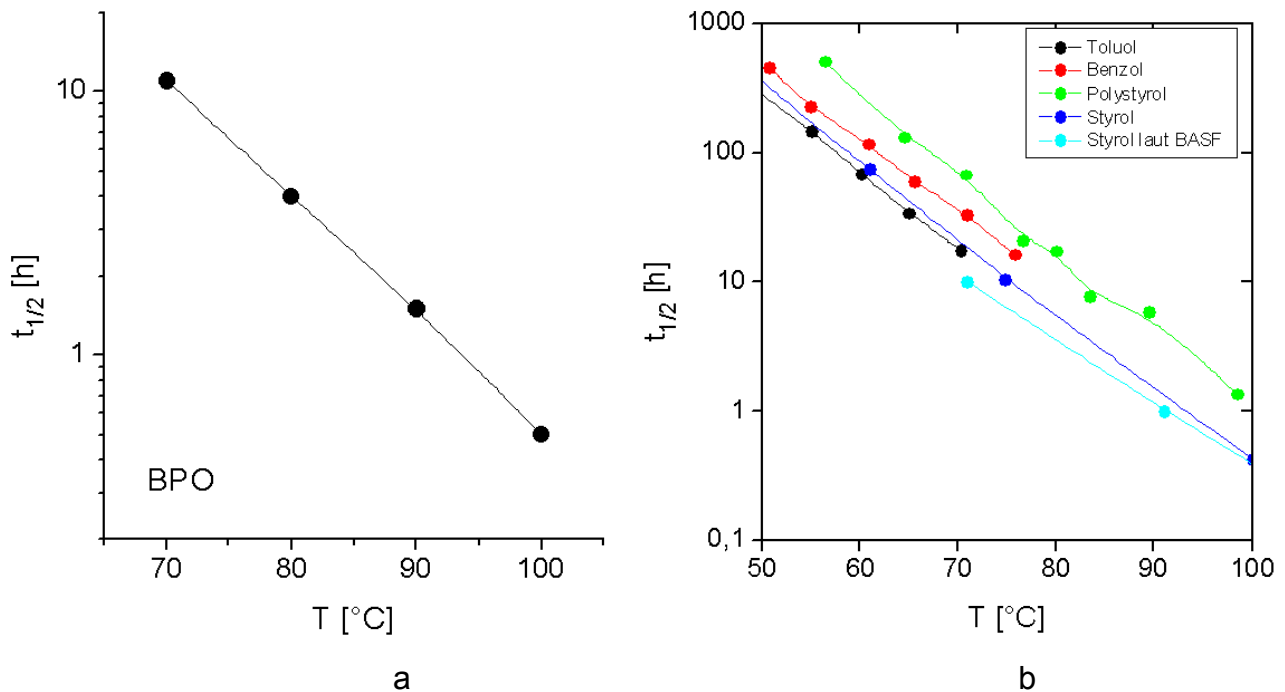


Abb. 3.8. Halbwertszeiten des BPO-Zerfalls: (a) Temperaturabhängigkeit
(a) im reinen Styrol, (b) in verschiedenen Lösemitteln [114]

Der Umsatz wird begrenzt, weil das polymerisierende Gemisch zunehmend viskoser und das Rühren dann unmöglich wird. Die Kurve des Drehmoments am Rührer in Abb. 3.7b lässt erkennen, dass die Viskosität erst niedrig blieb und dann plötzlich anstieg, so dass die Reaktion abgebrochen werden musste, sobald der Rührmotor seine technisch maximale Belastung erreichte.

Zum Abbruch wurde das Reaktionsgemisch in der zehnfachen Menge Tetrahydrofuran (THF) mit BHT aufgelöst. Die dünnflüssige Lösung wurde filtriert und in der nochmals zehnfachen Menge Methanol unter heftigem Rühren ausgefällt. Die Verdünnung in THF war notwendig, weil das Gemisch nur dann fein im Methanol verteilt werden konnte (wie in Kap. 3.1). Das Methanol wurde abdekantiert und das feuchte Polymerprodukt unter Vakuum tagelang auf Gewichtskonstanz getrocknet. Absolut trockene Produkte waren essentiell, weil aus ihnen später Filme hergestellt wurden, deren Eigenschaften auch von geringen Lösemittelresten empfindlich

verfälscht wurden. Restanteile an THF und Methanol waren im ^1H -NMR-Spektrum sofort zu entdecken. Spektroskopisch kann so der Trockenvorgang überwacht werden.

Die Produkte fielen in Form von weißen Flocken an. Sie wurden mit etwas BHT zur Stabilisation versetzt und dann unter Lichtausschluss kühl und trocken gelagert. Sie konnten in THF wieder aufgelöst werden.

3.2.2 Konti-Prozess

Beim Konti-Prozess wurde wie beim Batch-Prozess mit einem BR/S-Gemisch (BR/S-Verhältnis R und Initiatorgehalt μ) begonnen. Nach Beginn der Polymerisation wurde dann aber mit einer vorgegebenen Rate r (Gl. 2.34) kontinuierlich Styrol mit einer Kolbenpumpe zudosiert, wobei die Rate über die Parameter Hubfrequenz und -volumen eingestellt wurde. Dem zudosierten Styrol war Initiator zugesetzt, um auf diese Weise ein Verdünnungseffekt des Initiators im Reaktor zu vermeiden. Die Zudosierung erfolgte über den Strömungsbrecher (Abb. 3.5), weil nur so eine optimale Durchmischung gesichert war.

Wie beim Batch-Verfahren musste der Zeitverlauf des Umsatzes in Vorversuchen ermittelt werden, um den richtigen Moment des Abbruchs zu treffen. Nach dem Abbruch wurde das Produkt aufgearbeitet wie in Kap. 3.2.1 beschrieben.

Wie schon in Abb. 2.8 skizziert, wurden die Konti- und Stufenverfahren konzipiert, um zu vermeiden, dass das Reaktionsgemisch zu schnell so zäh wird, dass es nicht mehr gerührt werden kann. Das zudosierte Monomer hält das Gemisch dünnflüssig, weshalb höhere Endumsätze erzielt werden können. In Abb. 3.7b sind die erheblich verzögerten Drehmomentkurven angedeutet.

3.2.3 Umsatz p

Die Pfropfcopolymerisation produziert Homopolymer-Copolymer-Gemische, die sich mit dem Umsatz ständig ändern. Entsprechend wichtig ist die Umsatzmessung, die mit Gravimetrie oder ^1H -NMR-Spektroskopie durchgeführt wurde. Versuche wurden unternommen, den Umsatz während der Polymerisation zeitnah (on-line) zu verfolgen. Beide Methoden waren dafür aber zu langsam. Deshalb musste zeitversetzt (off-line) gearbeitet werden.

Durch Differenzwägung zwischen den Zwischenproben und denselben Proben nach völligem Austreiben des Styrols wurde die Gesamtmasse m_{poly} des Polymeren bestimmt, das sich aus den Anteilen des vorgelegten BR und des neu entstandenen PS zusammensetzt. Die Masse des Polymeren ergibt sich nach

$$m_{\text{poly}} = m_{\text{BR}} + m_{\text{PS}} = m_{\text{BR}} (1 + p) \quad (3.2)$$

Diese gravimetrische Methode erwies sich als genau, aber leider nur im off-line-Betrieb, bei dem die Proben langsam und aufwändig im Trockenofen unter Vakuum bei 50-100°C getrocknet wurden. Versuche, das Verfahren zeitnah zu gestalten, indem das Styrol schnell ausgetrieben wurde (flashen), schlugen fehl. Die Ergebnisse waren unzuverlässig, vor allem bei hohen Umsätzen, bei denen mit zähflüssigen Gemischen hantiert werden musste. Darauf wurde auf die zeitnahe (on-line) Messung des Umsatzes verzichtet.

^1H -NMR-spektroskopisch wurde der Umsatz p aus dem Verhältnis der Signale PS und BR I-III in Abb. 3.9 bestimmt

$$p = \frac{\frac{1}{5} I_{\text{PS}}}{\frac{1}{2} I_{\text{II}} + \frac{1}{2} I_{\text{III}}} \frac{M_{\text{S}}}{M_{\text{B}}} \quad (2I_{\text{I}} = I_{\text{III}}) \quad (3.3)$$

Diese spektroskopische Methode wurde zum Standard der p-Messung gewählt. In Abb. 3.10 werden Umsatzkurven für Batch-Ansätze gezeigt, wobei der Umsatz als U (Gl. 1.13) und als p (Gl. 2.2) angegeben wird. Sie dokumentieren den Einfluss der Initiatorkonzentration μ (Abb. 3.10a) und der Temperatur T (Abb. 3.10b).

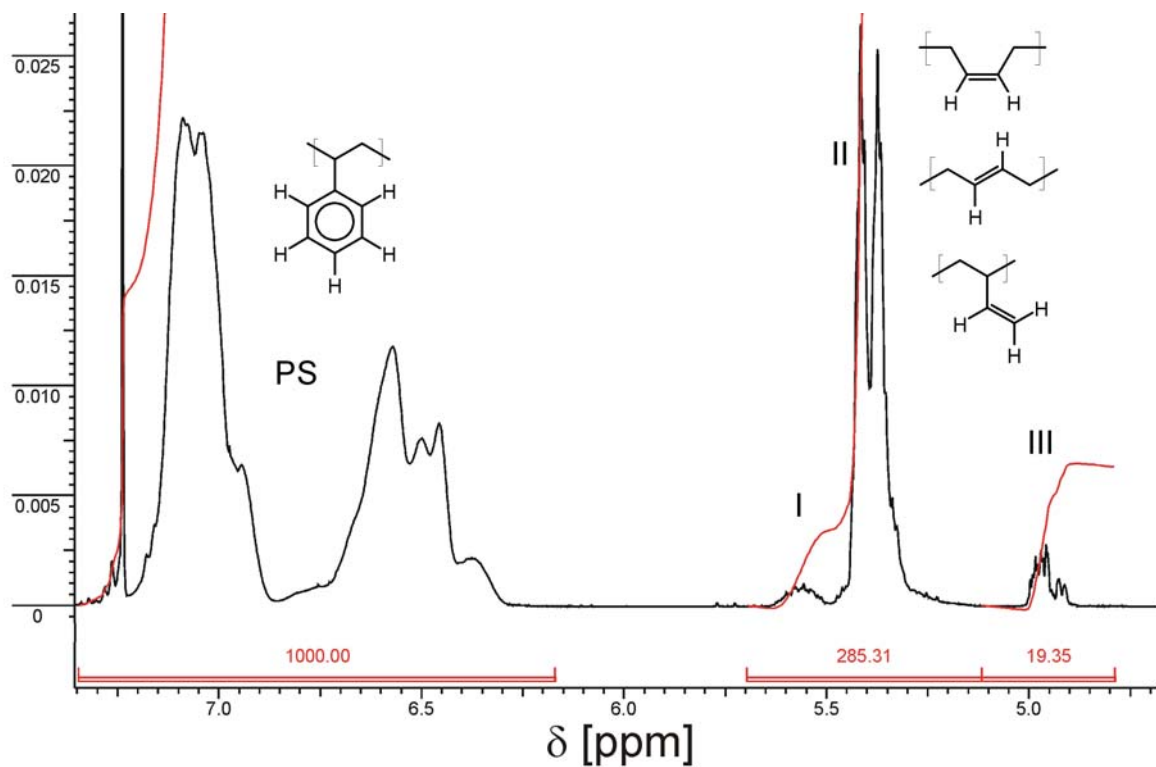


Abb. 3.9. ^1H -NMR-Spektrum eines typischen BR:PS-Reaktionsproduktes:
Protonen der Butadienisomere bei 4.75- 5.75 ppm, des Styrols bei > 6 ppm.

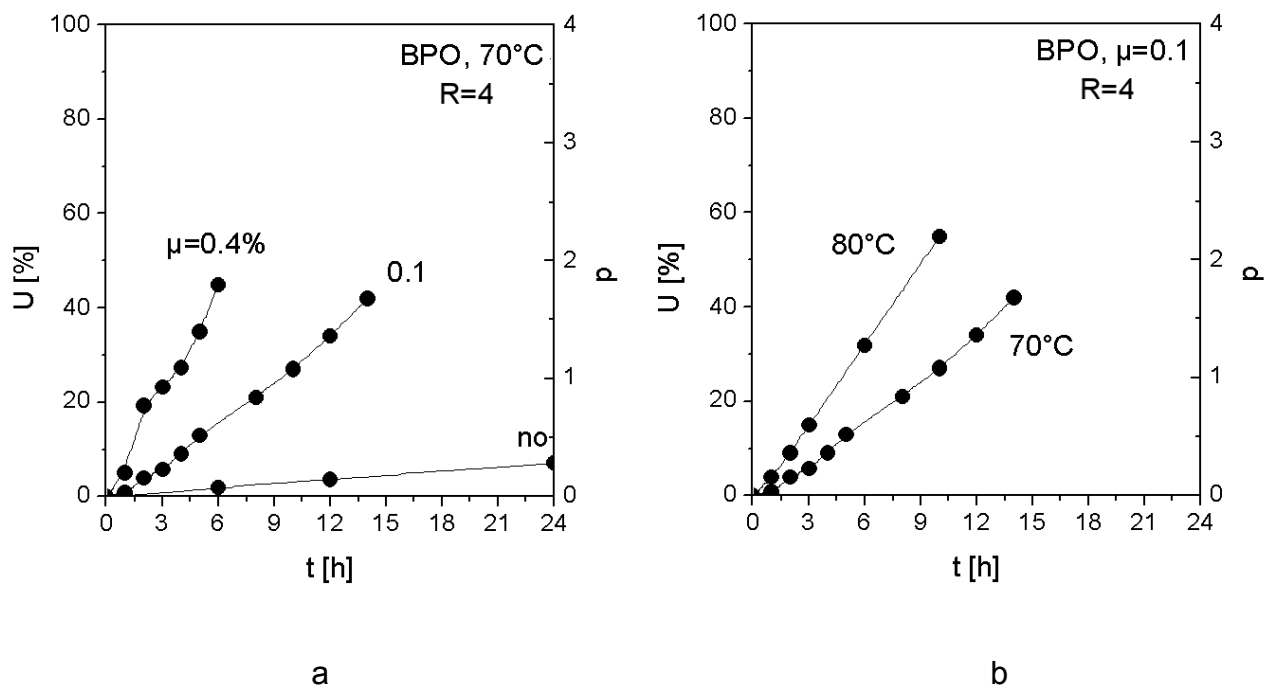
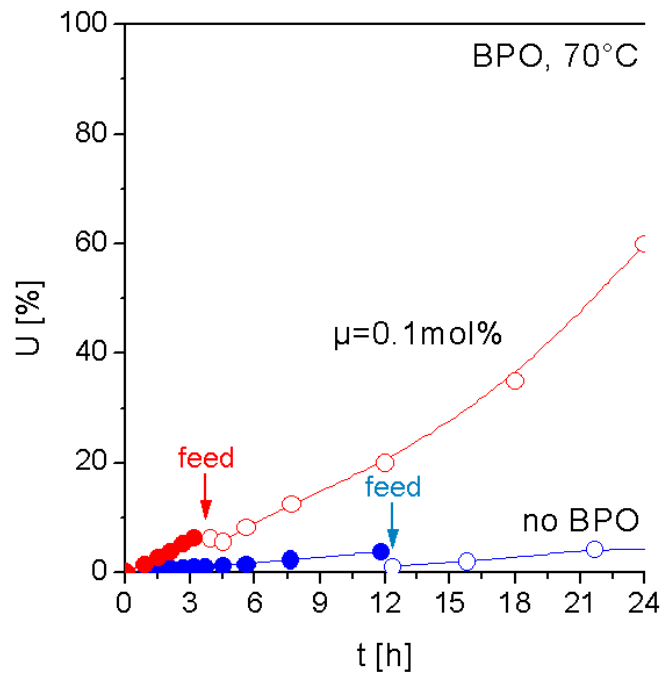


Abb. 3.10. Kurven der Umsatzparameter U (Gl. 1.13) und p (Gl. 1.14, für $R = 4$):
als Funktionen (a) der Initiatorkonzentration μ bei 70°C ,
(b) der Temperatur bei $\mu = 0.1$

Abb. 3.11.
Umsatzkurven
eines Stufenprozesses
mit einmaligem Nachfüttern



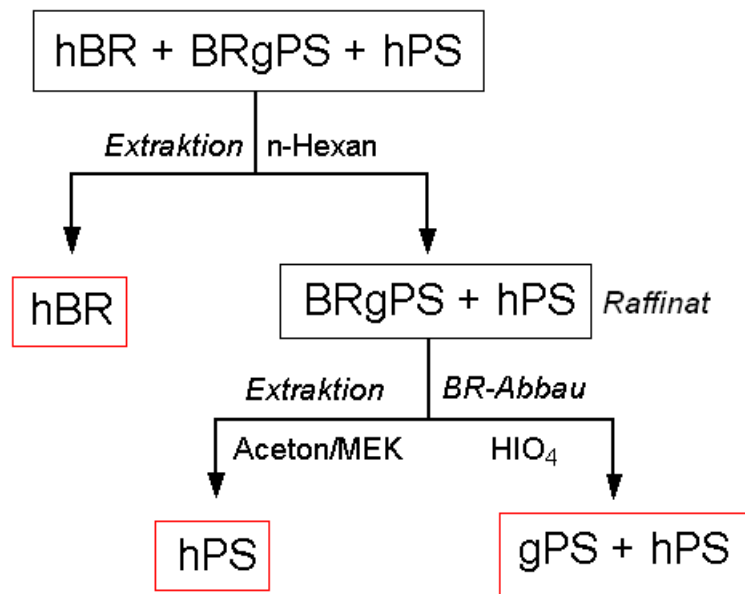
In Abb. 3.11 werden Umsatzkurven von Ansätzen mit einmaliger Nachfütterung des Styrols gezeigt, die in Abb. 3.10a als Batch-Ansätze auftreten. Am Zeitpunkt der Dosierung fällt der Umsatz U , weil der PS-Gehalt nach Gl. 1.13 auf eine erhöhte Styrolmenge bezogen werden muss. Der Umsatz p nach Gl. 2.2, der nicht auf Styrol, sondern auf BR bezogen ist, spricht dagegen nicht auf die Zudosierung an.

3.2.4 Trennungsgang der Produktgemische

Aus den Produktgemischen hBR/hPS/BRgPS (Abb. 2.1) wurden nach Abb. 3.12 die Homopolymeren abgetrennt und das gPS-hPS Gemisch isoliert. Alle Schritte wurden mit ^1H -NMR-Spektroskopie auf Reinheit und Vollständigkeit überprüft. Es wurden die Gewichtsanteile w_i und die Molmassen M_i bestimmt.

Abb. 3.12.

Trennungsgang
des Reaktionsproduktes
(MEK = Methyl ethylketon)



Das Homopolymer hBR konnte durch Extraktion mit n-Hexan praktisch restfrei isoliert werden. So wurden die Anteile w_{hBR} und w_{gBR} ermittelt:

$$w_{hBR} = \frac{m_{hBR}}{m} = 1 - \frac{m_{hPS} + m_{BRgPS}}{m} = \frac{1}{1 + p} - w_{gBR} \quad (3.4)$$

Die Molmasse M_{hBR} , die bei den anionischen BR-Produkten während der Polymerisation konstant blieb, wurde mit GPC ermittelt. Ein Abbau war nicht festzustellen. Allerdings zeigten die GPC-Kurven mit der Zeit zunehmend ein kleines Signal bei hohen Molmassen, das dimeren und verzweigten Ketten zuzuordnen ist (Abb. 3.13). Die BR-Ketten verbanden sich also miteinander, wenn auch nur geringfügig.

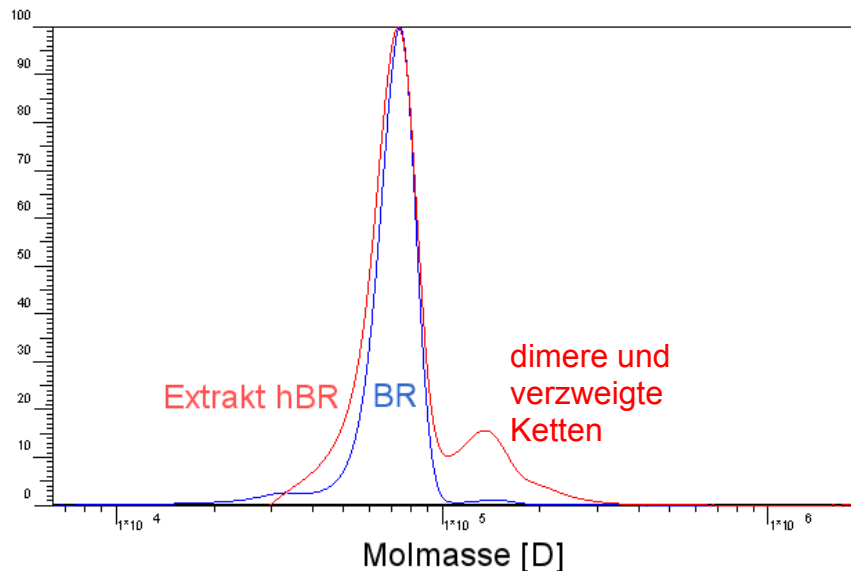


Abb. 3.13. Molmassenverteilungen des Edukts BR80T und des Extrakts hBR eines Trennungsgangs nach Abb. 3.12

Aus dem Raffinat der hBR-Extraktion wurde das Homopolymer hPS extrahiert, um die Anteile w_{hPS} und w_{gPS} zu bestimmen:

$$w_{hPS} = \frac{m_{hPS}}{m} = \frac{m_{hPS}}{m_{BR}(1+p)} = \frac{p}{1+p} - w_{gPS} \quad (3.5)$$

Diese Extraktion erwies sich als schwierig. Nach Versuchen mit verschiedenen Löse-
mitteln bewährte sich am ehesten Aceton/MEK (1:1). Die Ergebnisse blieben aber
unsicher. In Kap. 3.2.5 wird eine bessere Methode beschrieben, die den hPS-Anteil
zu ermitteln erlaubt.

Um die Molmasse des PS zu bestimmen, die nach der Theorie (Gl. 2.31) für hPS und
gPS gleich sein sollte, wurde selektiv das BR abgebaut. Danach blieb ein Gemisch
aus gepfropften und freien PS-Ketten übrig (Abb. 3.14). Das Pfropfprodukt wurde in
Dioxan (7 g/L) überstöchiometrisch mit Periodsäure plus katalytische Mengen an
wässriger Osmiumtetroxidlösung umgesetzt (24 h, Raumtemperatur) (im Gegensatz
zu [115], [116]). Die olefinischen Doppelbindungen des BR wurden nach Abb. 3.14
selektiv oxidativ gespalten. Mit der ^1H -NMR-Spektroskopie wurde der vollständige
Abbau des BR im Bereich 4.75-5.75 ppm (Abb. 3.3b) nachgewiesen.

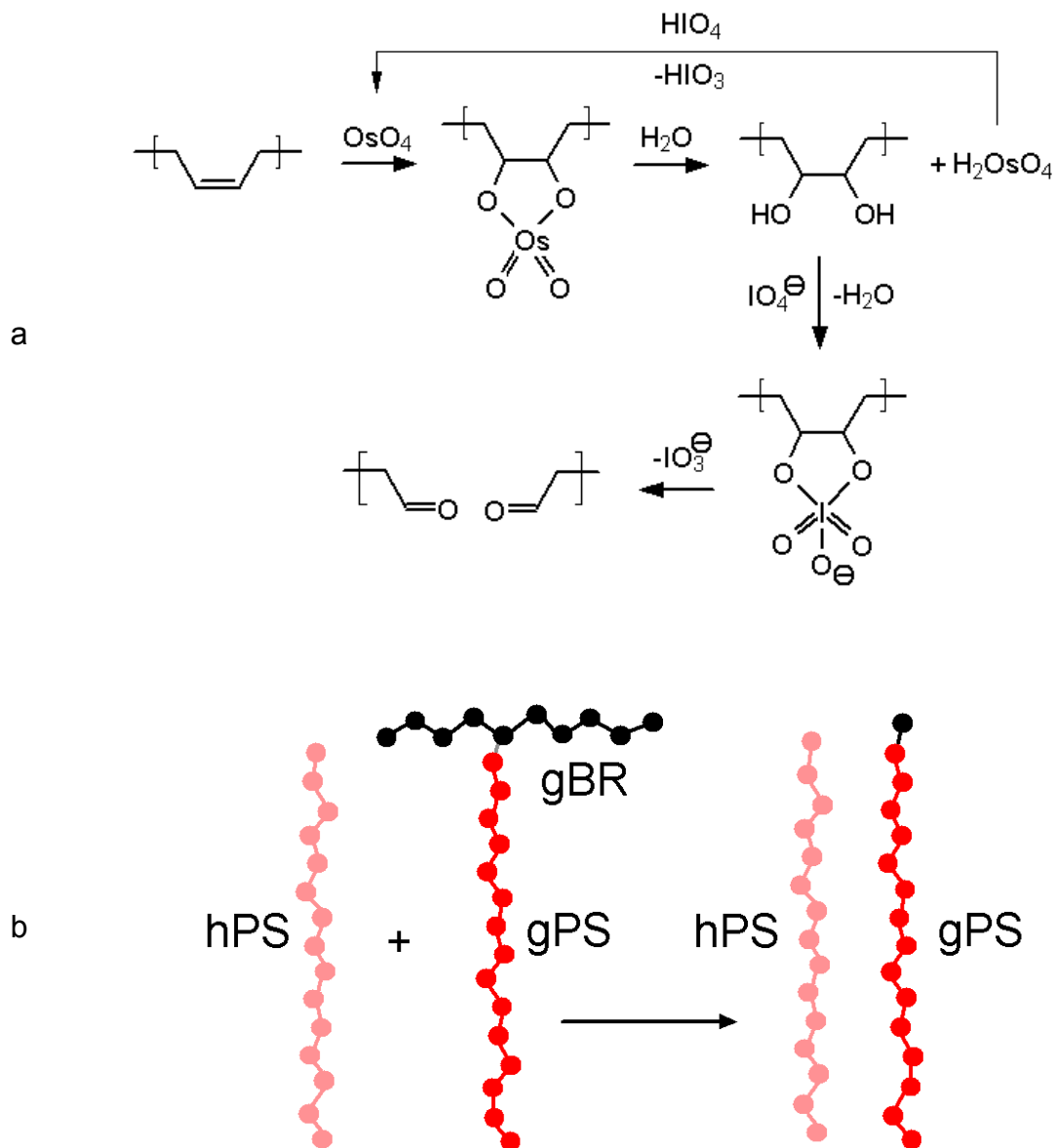
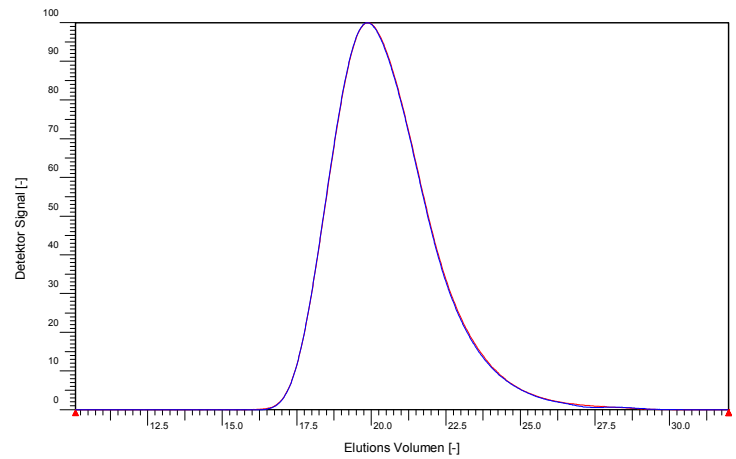


Abb. 3.14. Abbau der BR-Ketten: (a) Oxidativer Abbau der Butadien-Einheiten an den olefinischen Doppelbindungen, (b) Schema des Abbaus

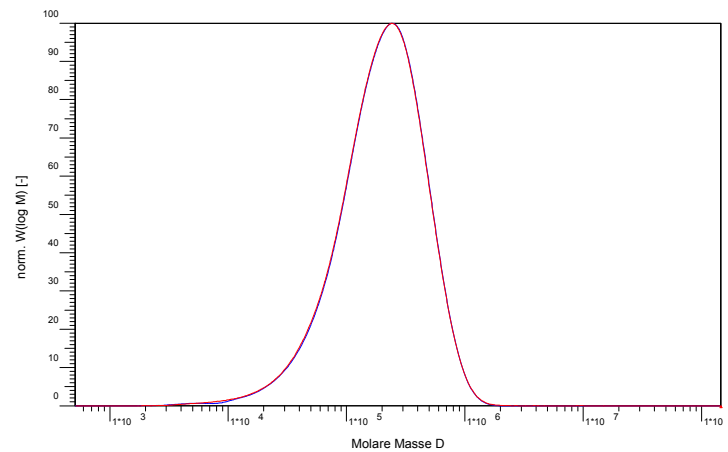
Wegen der Ähnlichkeit von hPS und gPS wurden monomodale Gemische erwartet. Dies bestätigen GPC-Kurven wie in Abb. 3.15. Die typische Molmassenverteilung eines polydispersen, radikalisch hergestellten Polystyrols mit der Verteilung $M_w/M_n = 2.1$ ist zu verzeichnen. Daraus ging hervor, dass hPS und gPS tatsächlich aus einer gleichen Molmassenverteilung bestanden.

Abb. 3.15.
 GPC-Kurven der
 Komponenten hPS + gPS
 nach dem BR-Abbau,
 RI (rot), UV (blau),
 (jeweils deckungsgleich)
 (a) Elutionsvolumen,
 (b) Molmasse:
 $M_w = 260 \text{ kg/mol}$,
 $M_w/M_n = 2.1$

a



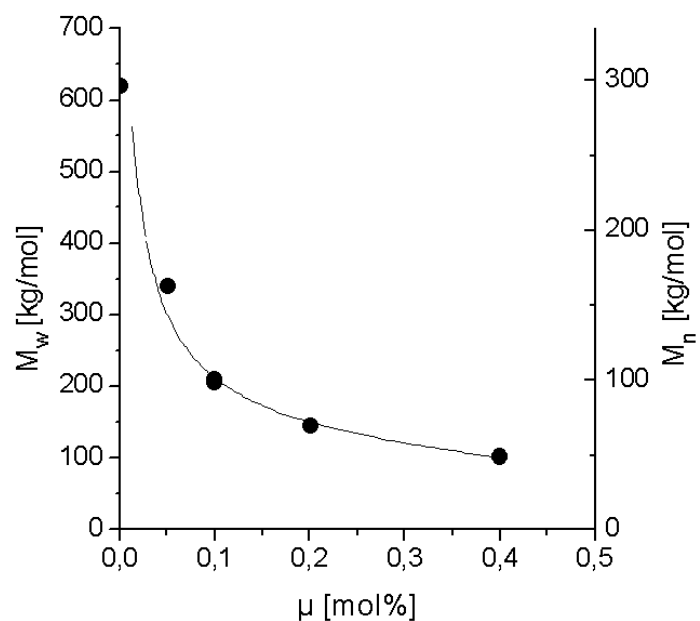
b



Dieser Abbau wurde an einer Reihe von Ansätzen durchgeführt (Abb. 3.10a), die sich in der Initiatorkonzentration μ unterschieden. Die Molmassen M_{PS} in Abb. 3.16 belegen das in Gl. 2.27 (mit Gl. 2.28) angegebene Wurzelgesetz

$$M_n \propto \frac{1}{\sqrt{\mu}} \quad (3.6)$$

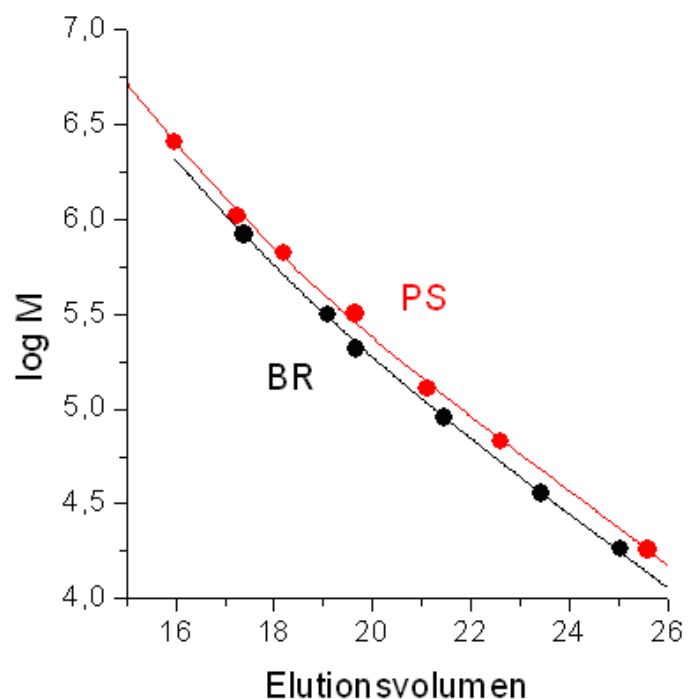
Abb. 3.16.
 Molmassen (Punkte)
 und Gl. 3.6 (Kurve)



3.2.5 GPC: Molmassenverteilung und Massenverhältnis w_{hPS}/w_{gPS}

Mit der Gelpermeationschromatographie in THF konnten alle Komponenten der Reaktionsgemische abgebildet werden. Die Signale wurden mit einem Brechungsindex- (RI) und einem Ultraviolett-detektor (UV, 254 nm) aufgenommen. Die Originalabszisse der Methode ist das Elutionsvolumen. Diese kann mit Kalibrier-Standards eines Polymers in eine Abszisse der Molmasse umgewandelt werden. Wenn die Gemische aber verschiedene Polymere enthalten, in dieser Arbeit BR und PS, gelingt diese Kalibrierung nicht. Wie Abb. 3.17 beweist, sind die Kalibrierkurven für BR und PS verschieden. Bei gleicher Molmasse eluiert PS später als BR.

Abb. 3.17.
Kalibrierkurven für
PS und BR mit
Punkten von
Standardproben
in THF bei 35°C



Wegen dieser Komplikation werden im Folgenden nur GPC-Kurven über dem Elutionsvolumen gezeigt. Ein typisches Pfropfprodukt ist in Abb. 3.18 abgebildet. Der RI-Detektor entdeckt sowohl die BR- als auch die PS-Anteile, der UV-Detektor nur die PS-Anteile. Die Kurve in Abb. 3.18a kann dementsprechend in drei, die in Abb. 3.18b nur in zwei Peaks zerlegt werden. Offensichtlich ist I dem hPS, II dem hBR und III dem Pfropfcopolymeren zuzuordnen. In Abb. 3.18c wurden die beiden Kurven aneinander angepasst und dann voneinander subtrahiert. Die Restkurve Δ entspricht dem BR-Anteil der RI-Kurve. Neben dem scharfen Peak des ungepfropften hBR bemerkt man noch einen flachen Peak bei kleinen Elutionsvolumina, der den gBR-Anteil im Copolymer BRgPS beschreibt.

In Abb. 3.19a sind die Peaks der Homopolymeren hBR aus Abb. 3.13 und hPS aus Abb. 3.15 in die RI-Kurve eingeschrieben. Der Rest der Originalkurve ist dem Copolymeren BRgPS zuzuschreiben. In Abb. 3.19b fehlt der hBR-Peak und auch der gBR-Anteil des Copolymeren (Δ -Kurve in Abb. 3.18c). Die Kurve des Homopolymers hPS aus Abb. 3.15 wurde eingeschrieben. Der Rest entspricht somit den Pfropfketten gPS. Aus dieser Auftrennung können die Anteile w_{hPS} und w_{gPS} , besser als durch Extraktion (Gl. 3.4) ermittelt werden. Aus dem Verhältnis $w_{gPS}:w_{hPS}$ kann die Selektivität ξ (Gl. 2.30) errechnet werden. Sie ergab sich immer zu dem Wert $\xi \cong 4$.

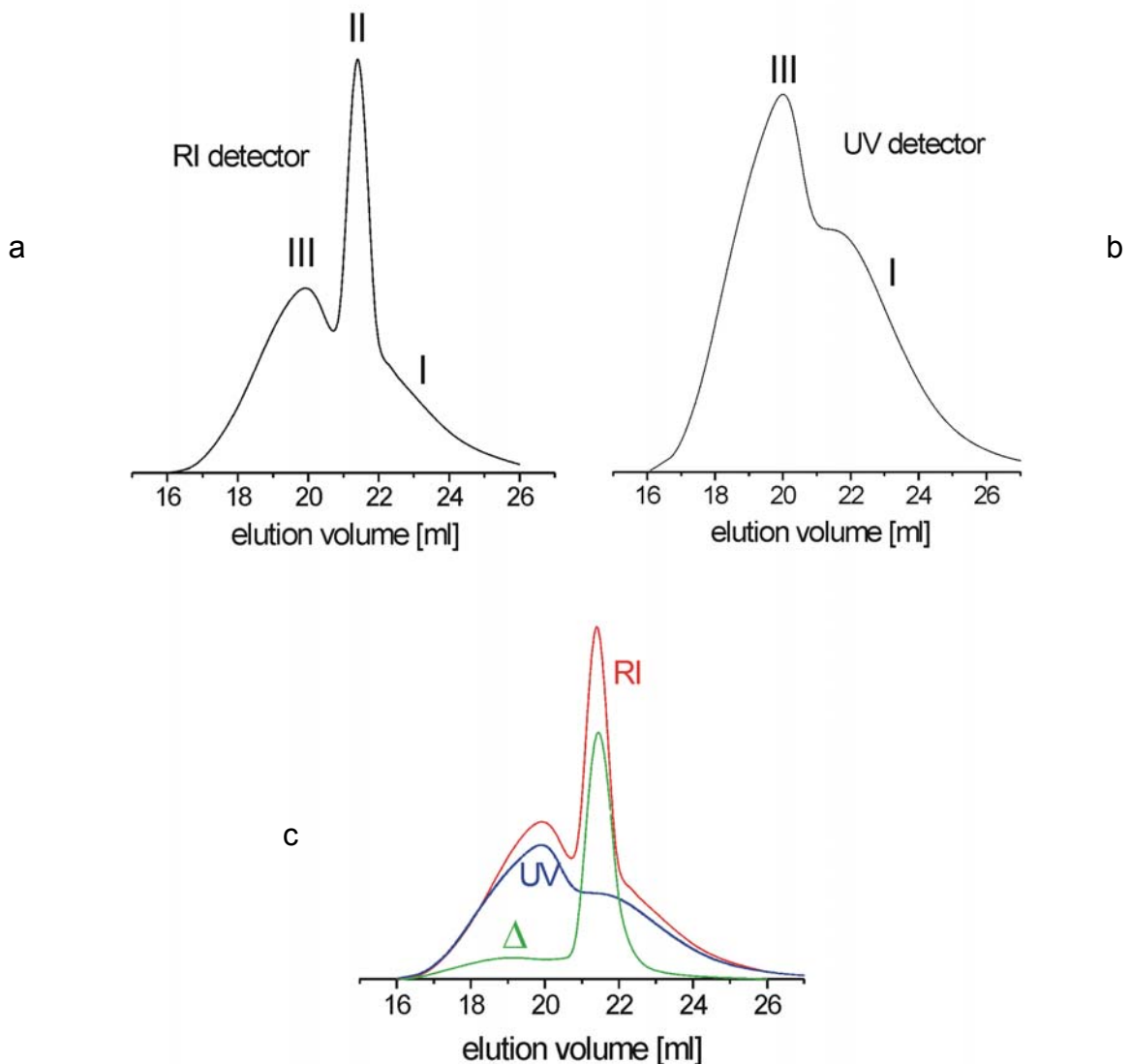


Abb. 3.18. GPC-Elugramm eines Pfropfproduktes: (a) RI-, (b) UV-Kurve, (c) RI-Kurve mit eingeschriebener UV-Kurve sowie Differenzkurve RI-UV

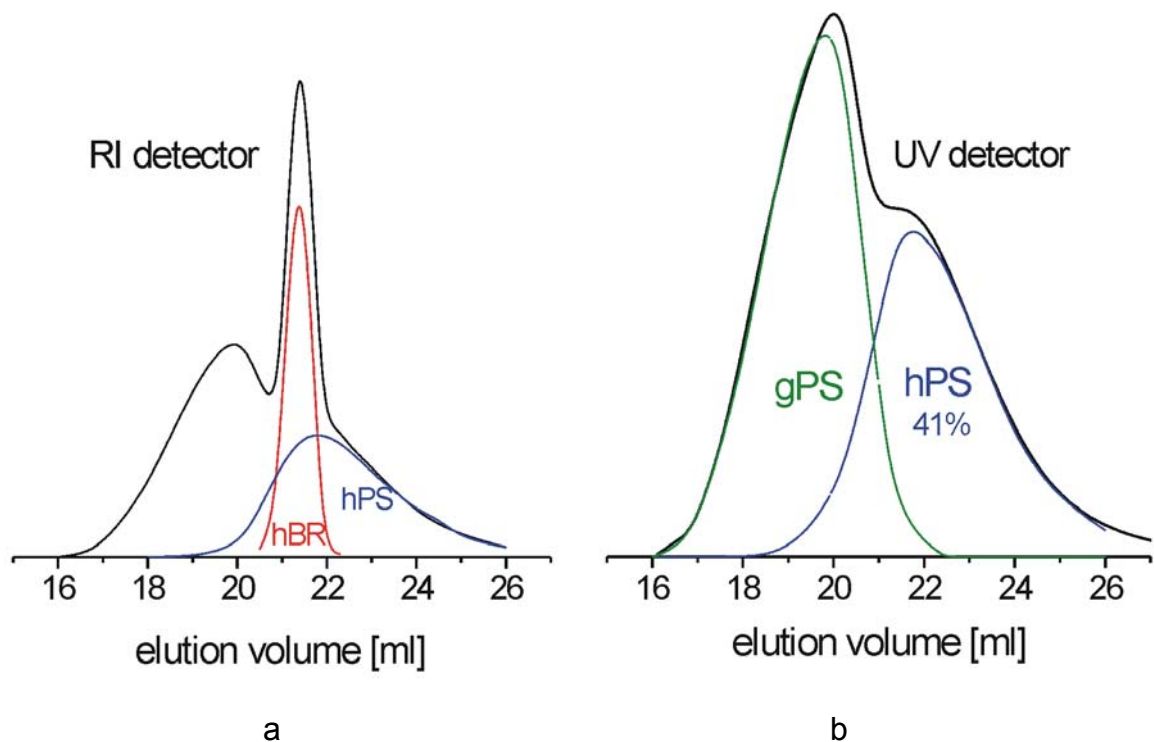
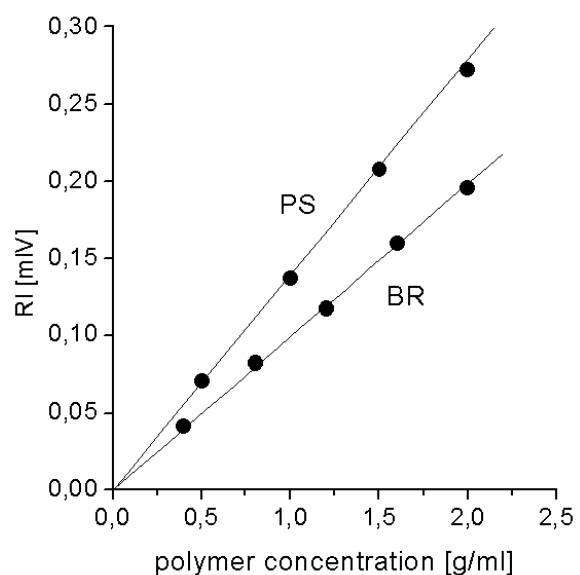


Abb. 3.19. Alternative Kurvenseparation: (a) RI-Kurven mit den Peaks der Homopolymeren hBR und hPS, (b) UV-Kurve mit Teilpeaks für hPS und gPS

Die UV- und RI- Detektoren liefern konzentrationsproportionale Signale, besitzen aber gegenüber den Polymeren BR und PS jeweils eine andere Ansprechwahrscheinlichkeit (Response-Faktor) F (Abb. 3.20). Bei den Auswertungen der GPC-RI-Kurven musste daher das Responsefaktorverhältnis f berücksichtigt werden. Wie Abb. 3.20 demonstriert, spricht BR im RI geringer an, und zwar um den Faktor

$$f_{PS/BR}^{RI} = \frac{F_{BR}^{RI}}{F_{PS}^{RI}} \frac{c_{PS}}{c_{BR}} \cong 0.7 \quad (3.7)$$

Abb. 3.20.
RI-Signalintegral als Funktion
der Konzentration der Polymeren
BR und PS



3.3 Filme und Spritzgusskörper

Aus den Reaktionsprodukten wurden einerseits aus Lösung Filme gegossen und andererseits nach Extrusion Formkörper gespritzt, deren Transparenz, Phasenstrukturen und mechanische Eigenschaften geprüft wurden. Die Pfropfprodukte stellen komplizierte Copolymer-Blends dar, deren Phasenmorphologien wesentlich von der chemischen Struktur, aber auch vom Herstellungsverfahren aller Präparate abhängen. Deshalb wurden diese Produkte in Kap. 1.5 als *products by process* bezeichnet. Die Präparationsverfahren mussten dem Rechnung tragen.

3.3.1 Filme

In Abb. 1.36 und Abb. 1.37 wurde schon vorgeführt, dass Rühren des Reaktionsgemisches die Phasenmuster massiv verändern kann. Dort wurde zwischen IS- und TD-Filmen unterschieden (Kap. 1.5). Beide Typen wurden auch in dieser Arbeit hergestellt:

- *Trockenproben mit IS-Strukturen:* Proben des Reaktionsgemischs wurden in Petrischalen ausgegossen und direkt getrocknet, und zwar möglichst schnell bei 60°C unter einem Argonstrom.
- *Gießfilme mit TD-Strukturen:* Die Proben wurden in THF aufgenommen und dabei so weit verdünnt, dass sie homogen und dünnflüssig wurden. Die Verdünnungen wurden ausgegossen und langsam ohne Gasstrom in einem Ofen getrocknet, beginnend bei Raumtemperatur. THF ist für BR und PS ein gleich gutes Lösemittel. Die beim Trocknen einsetzenden Prozesse der Phasenseparation hingen somit nur von den Wechselwirkungen der beiden Polymeren ab. Die Morphologien der Filme sind deshalb bestmöglich thermodynamisch kontrolliert.

Alle Filme wurden auf 80-100 µm Dicke eingestellt.

3.3.2 Extrusion und Prüfkörper

Um die mechanischen Eigenschaften der Pfropfprodukte zu testen, wurden Prüfstäbe hergestellt. Die Produkte wurden auf kleinen Laboranlagen extrudiert und dann in Form von Prüfkörpern spritzgegossen.

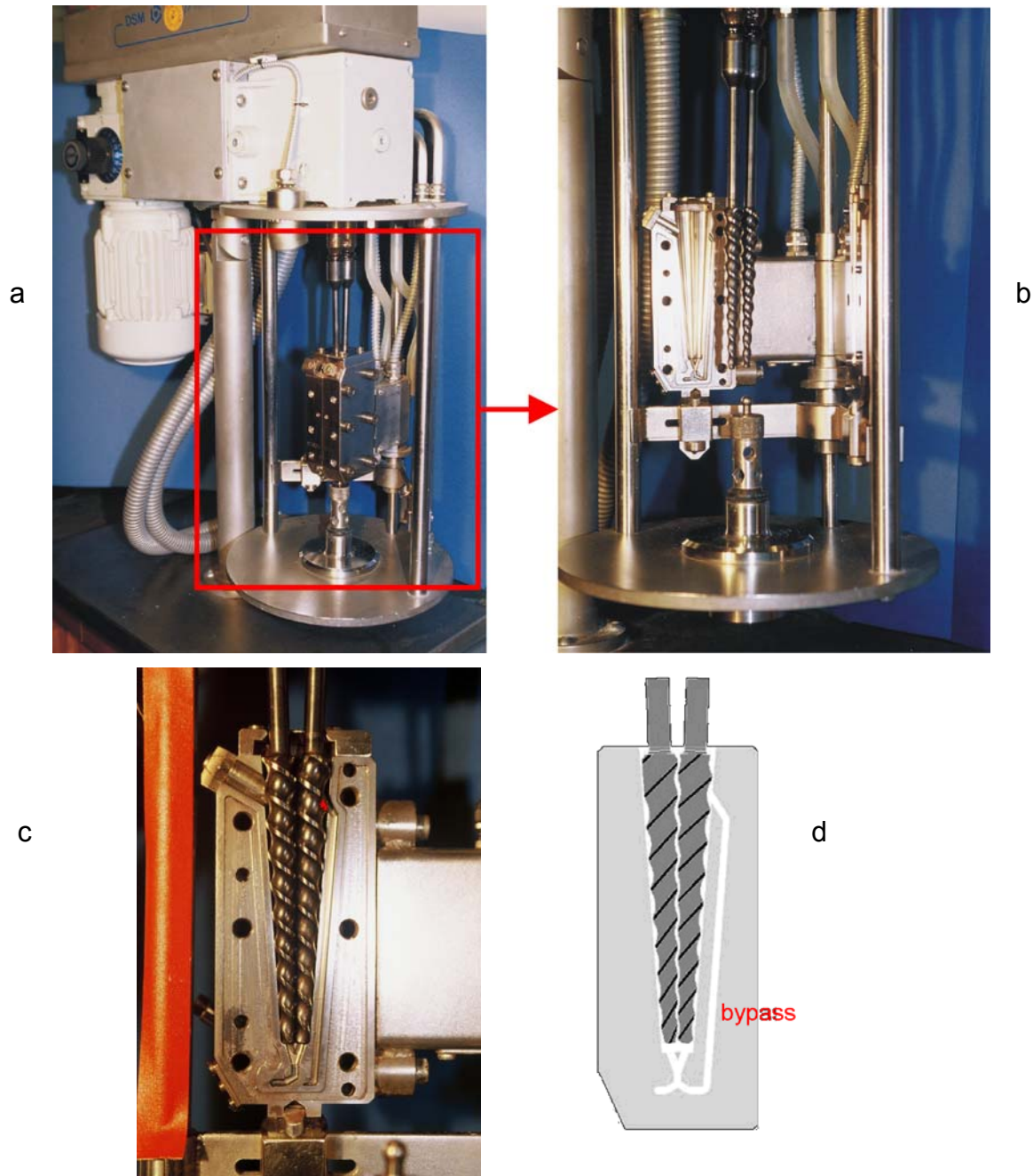


Abb. 3.21. (a) Microextruder (5cm^3)
(b) Schneckengehäuse mit Doppelschnecke
(c) Schmelzuführung im Schneckengehäuse
(d) Schemazeichnung des Schneckengehäuses mit bypass

Der Doppelschneckenextruder, ein Mikroextruder mit 5 ml Innenvolumen (DSM Research) ist in Abb. 3.21 abgebildet. Seine 12 cm langen Schnecken sind konisch geformt. Sie liegen in einem heizbaren Zylindermantel mit einem Dosiertrichter und einem Auslass (Abb. 3.21c). Dieser kann allerdings verschlossen werden, worauf die Schmelze einen bypass durchläuft (Abb. 3.21d), worauf sie im Kreis geführt wurde. Meist wurde die Extrusion in diesem Kreislaufmodus gefahren, der eher einem Knetprozess entspricht. Dies hat den Vorteil, dass die Verweilzeit im Extruder frei gewählt werden kann. Die Versuche wurden bei 200 °C und 5 min Verweilzeit gefahren, wobei BHT als Stabilisator eingearbeitet wurde.

Das Extrudat wurde dann in eine einfache Spritzgussapparatur (DSM Research) eingespeist, in der es bei 220 °C mit einem Kolben in das Formwerkzeug gespritzt wurde (Abb. 3.22a). Es wurden Prüfstäbe wie in Abb 3.22b erhalten.

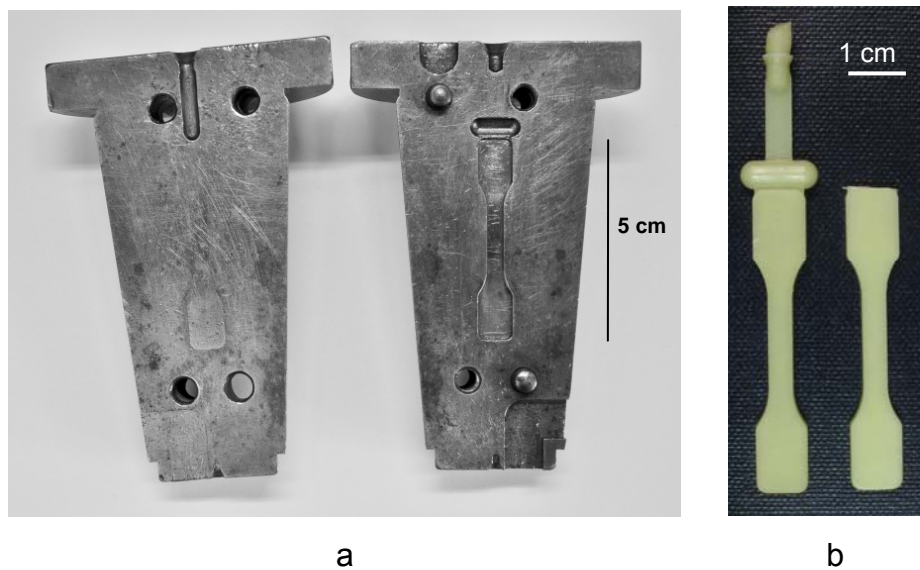
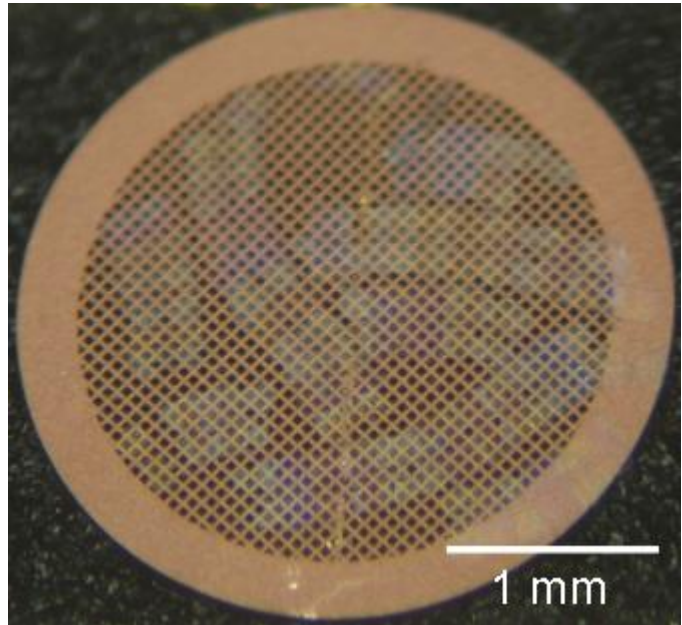


Abb. 3.22. (a) Formwerkzeug für den Prüfstab, (b) Prüfstäbe, mit und ohne Anguss

3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Den Filmen und Prüfkörpern wurden mit einem Diamantmesser bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ Ultradünnschnitte mit Dicken um 60 nm entnommen (Leica Ultracut UTC). Die Schnitte wurden auf Kupfernetzchen plaziert (Abb. 3.23), auf denen sie im TEM-Gerät inspiziert wurden.

Abb. 3.23.
Kupfernetzchen
($\varnothing = 3\text{ mm}$)
mit aufliegenden
Dünnschnittproben



Unbehandelt heben sich die Phasen der Polymeren BR und PS in TEM-Aufnahmen kaum voneinander ab. Deshalb wurden die Ultradünnschnitte auf den Netzchen kontrastiert. Die BR-Phasen wurden selektiv mit Osmiumtetroxid geschwärzt [117].

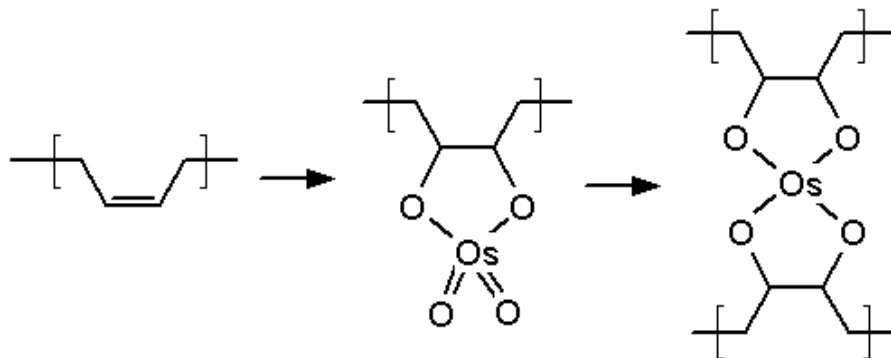


Abb. 3.24. Selektive Addition von Osmiumtetroxid an olefinischen Doppelbindungen.

Die Schnitte wurden 20 min einer OsO_4 -Atmosphäre ausgesetzt. Das OsO_4 diffundiert ein und oxidiert unter Vernetzung einseitig die Doppelbindungen des BR (Abb. 3.24). Bei geringen Umsätzen, also in Proben mit viel BR, können diese alternativ auch schon vor dem Ultradünnschnitt in eine Lösung Osmiumtetroxid eingelegt und ausgehärtet werden.

Der Gang des Elektronenstrahls ist in Abb. 3.25 skizziert. Im Hochvakuum werden Elektronen generiert, die in einem Beschleunigungsfeld (80kV) auf die Wellenlänge $\lambda=0.0043 \text{ nm}$ gebracht werden. Mit magnetischen Linsen wird ein kohärenter, monochromatischer Parallelstrahl auf die Probe geleitet. Der Strahl wird an den Atomkernen mit großen Winkeln elastisch- und an den Elektronenhüllen unelastisch mit kleinen Winkeln gestreut. Atome mit hoher Masse wie das Osmium, besitzen einen sehr hohen Wirkungsquerschnitt und streuen daher die Elektronen besonders stark im Vergleich zu Kohlenstoff. Verschiedene Blenden filtern die Streustrahlen. Die nicht gestreuten Elektronen produzieren das Transmissionsbild. Dadurch entsteht der Kontrast in den TEM-Abbildungen [118-120].

Für die TEM-Analyse wurden die Geräte (Abb. 3.26) der Typen EM902 und EM10 (beide Zeiss) mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV eingesetzt (Abb. 3.25).

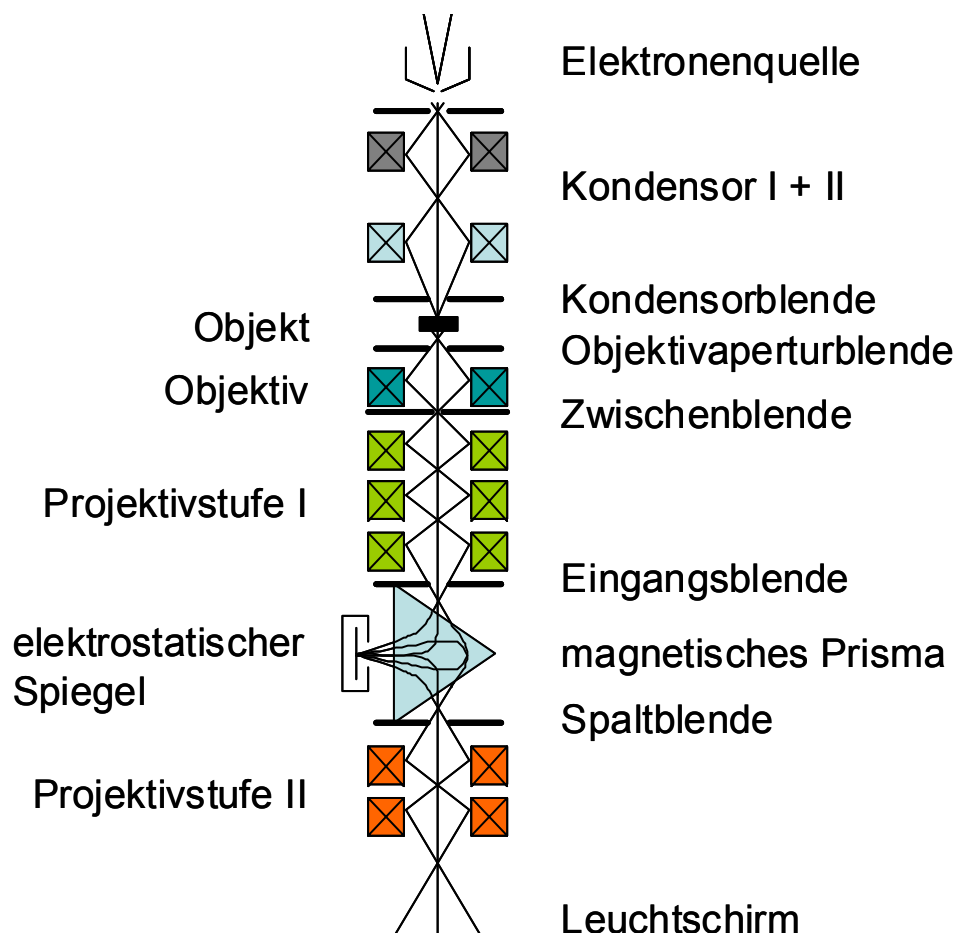


Abb. 3.25. Strahlengang im TEM-Gerät EM902 von Zeiss



Abb. 3.26. TEM-Park des DKI

In Abb. 3.27a ist die Nanostruktur eines typischen Pfropfprodukts mit einer Mizellstruktur zu sehen. Ausmessen der Mizellen lieferte die Durchmesser-Verteilung in Abb. 3.27b. Sie wird sowohl von der Polydispersität der Mizellen verbreitert als auch von dem Effekt, dass im Dünnschnitt viele Mizellen nicht immer genau im Äquator getroffen werden [121].

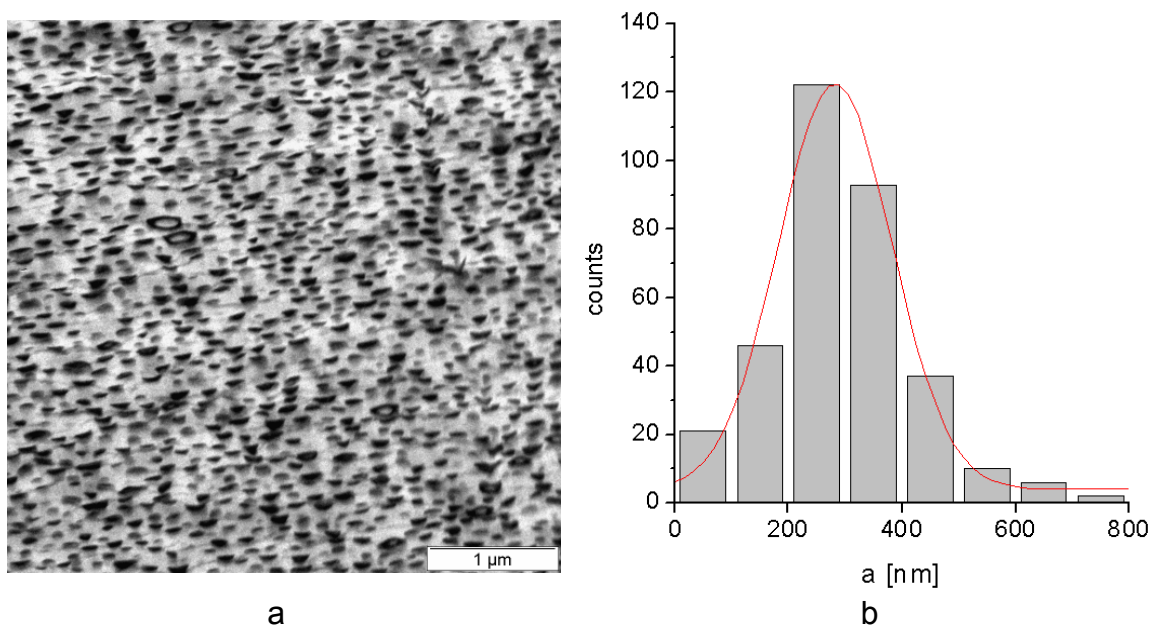


Abb. 3.27. Größenverteilung: (a) TEM-Aufnahme mit Kugelmizellen, (b) Statistik

3.5 Mechanik

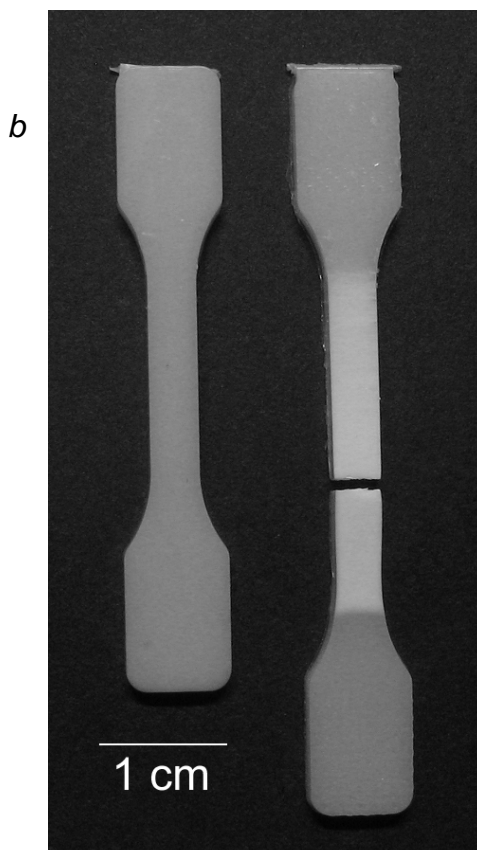
Die Mechanik der Filme und Prüfkörper wurde auf zweierlei Weise geprüft. Erstens wurden Zugdehnungsversuche durchgeführt und zweitens wurde die Mikromechanik des Versagens analysiert.

3.5.1 Zugdehnungsversuche

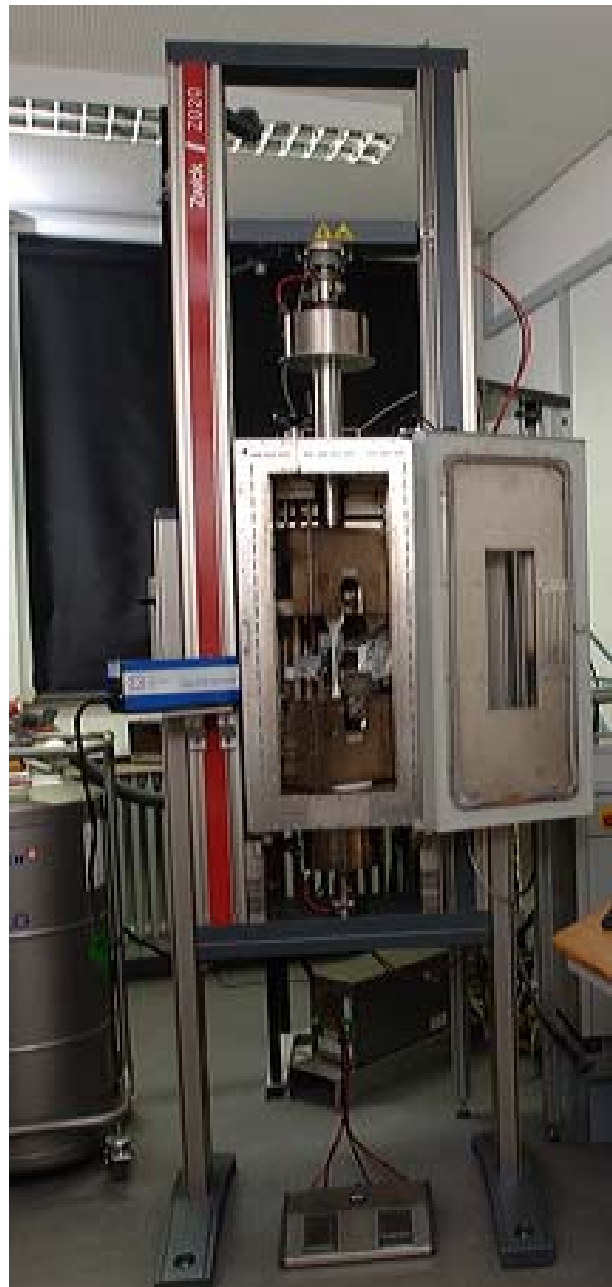
An spritzgegossenen Prüfstäben (Abb. 3.22b) wurden mit der Universalprüfmaschine Zwick Z020 (Abb. 3.28a) Zugdehnungskurven bis zum Bruch (Abb. 3.28b) aufgenommen (Dehnrates 0.2 cm/min).

Abb. 3.28.

- (a) Prüfmaschine Zwick Z020
für Zugdehnungsversuche
(b) Zugstab vor und nach dem
Zugdehnungsversuch



a



3.5.2 Mikromechanik

Eine Präparation von Dünnschnitten aus gezogenen Prüfstäben (Abb. 3.28b) war unter Erhalt der porösen Craze-Struktur nicht möglich. Deshalb wurde die Reihenfolge umgekehrt. Erst wurden aus den intakten Zugstäben Dünnschnitte hergestellt, die dann auf einem Trägernetzchen einer Scherung ausgesetzt wurden. So blieb die Craze-Struktur erhalten, auch wenn die Spannung von dem Netzchen genommen wurde (Abb. 3.30b unten). Die Äquivalenz von Zug und Scherung nach der Festigkeitshypothese nach VON MISES wurde bereits in Kapitel 1.1 beschrieben.

Mit der speziell angefertigte Zugvorrichtung in Abb. 3.29 konnte das Kupfernetz unter dem Biokularmikroskop des Ultramikrotoms in den Klemmbucken fixiert werden (Abb. 3.29b, c). Der Spalt konnte mit einer Mikrometerschraube eingestellt werden (Abb. 3.29a). Wichtig war dabei, dass über die Diagonale des Trägernetzchens gezogen wurde um einen uniaxialen Zug sicherzustellen (Abb. 3.30).

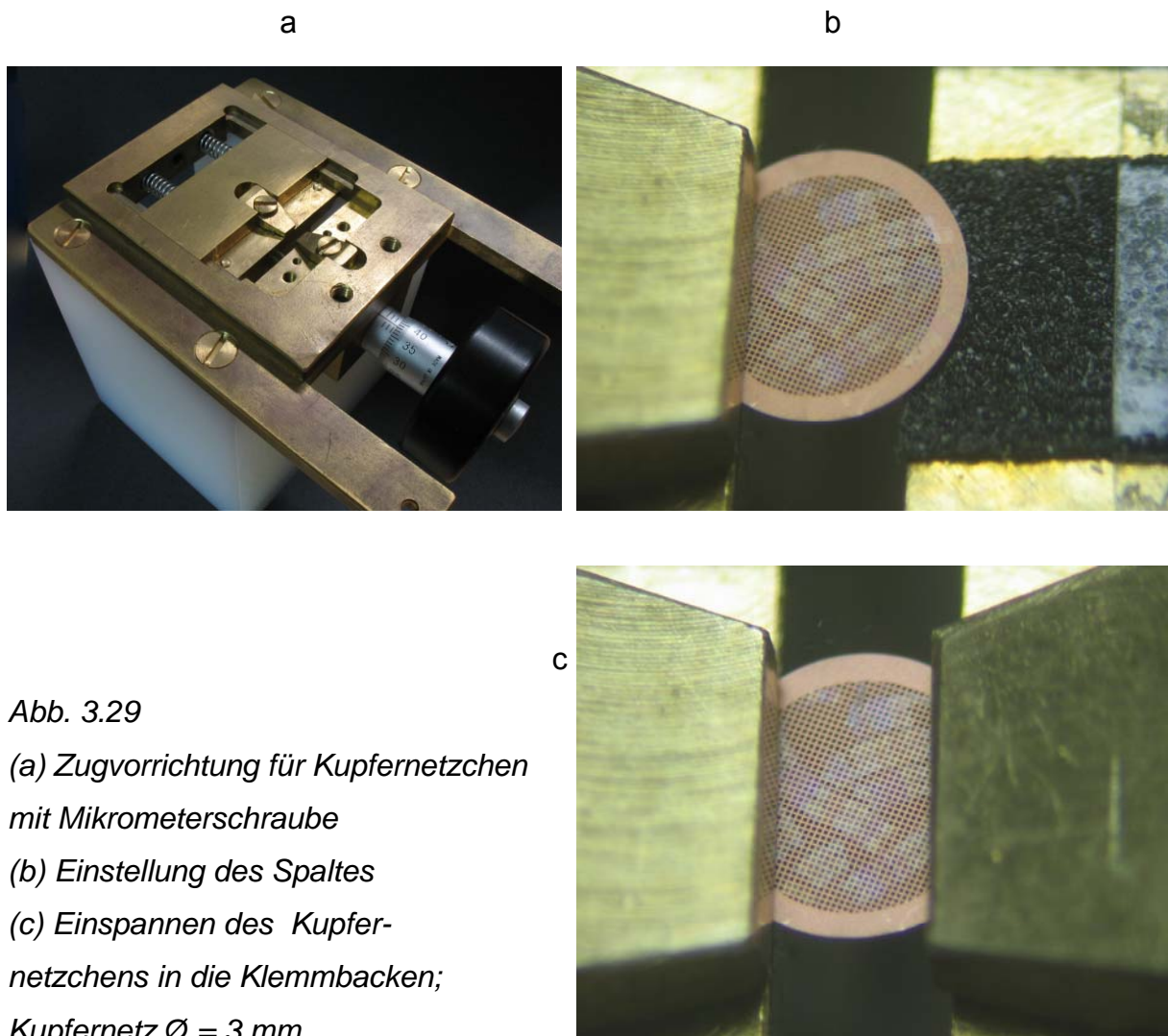


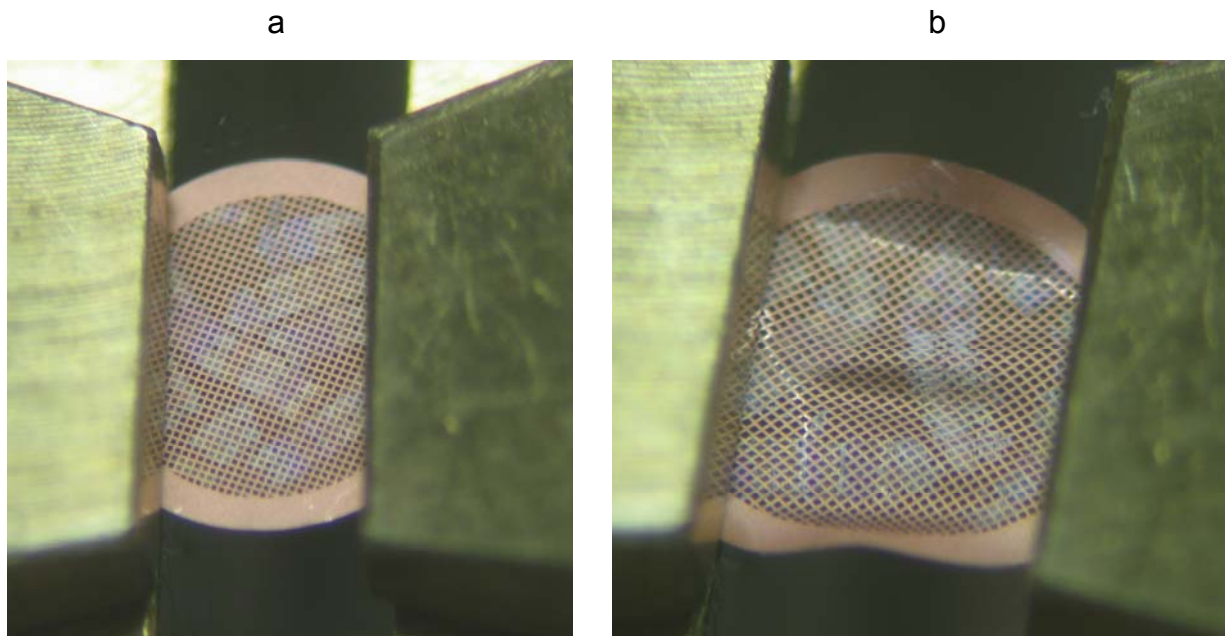
Abb. 3.29

(a) Zugvorrichtung für Kupfernetzchen mit Mikrometerschraube

(b) Einstellung des Spaltes

(c) Einspannen des Kupfernetzchens in die Klemmbucken;

Kupfernetz $\varnothing = 3 \text{ mm}$



Kupfernetz $\varnothing = 3 \text{ mm}$

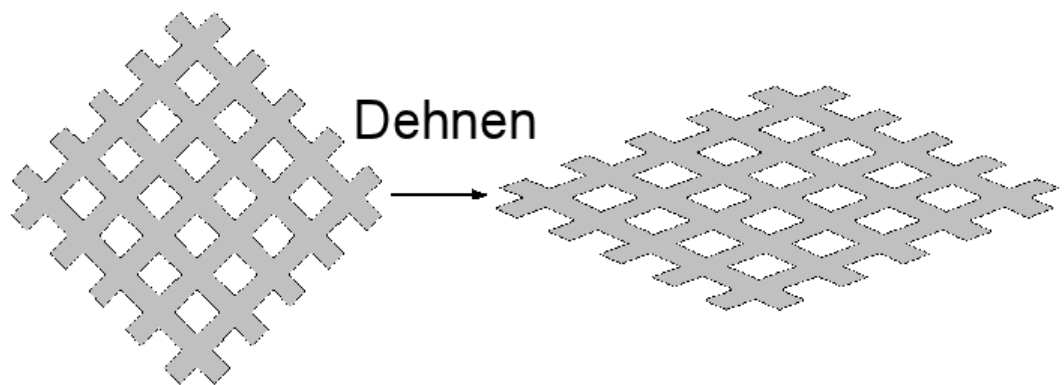


Abb. 3.30. Dehnung von Ultradünnschnitten auf dem Kupfernetzchen

(a) Kupfernetzchen im ungestreckten Zustand

(b) zu Demonstrationszwecken stark übertriebene Dehnung des Kupfernetzchen

4 Erstes Pffropfprodukt: Batchverfahren

Die Ansätze der Pffropfcopolymerisationen waren stets von folgenden Parametern charakterisiert: der Molmasse M_{BR} des BR-Polymeren, dem S:BR-Verhältnis R (Gl. 2.1), der Initiatorkonzentration μ (Gl. 2.32), der Reaktortemperatur T und dem Verfahren, Batch oder Konti (Dosierate r , Gl. 2.34). Die Versuche liefen bis zum Abbruch der Reaktion bei einem Umsatz p_{max} und lieferten ein PS mit der gewichtsmittleren Molmasse M_{wPS} . Im Folgenden wird jede Polymerisation mit diesen Parametern charakterisiert.

Als Beispiel kann die erste Polymerisation dienen (TP047), die durchgeführt wurde:

TP047 mit BR100T:

$M_{BR} = 105 \text{ kg/mol}$, $R = 4$, $\mu = 0.4 \text{ Gew\%}$, $T = 70 \text{ °C}$, Batch

$M_{wPS} = 102 \text{ kg/mol}$, $p_{max} = 1.8$

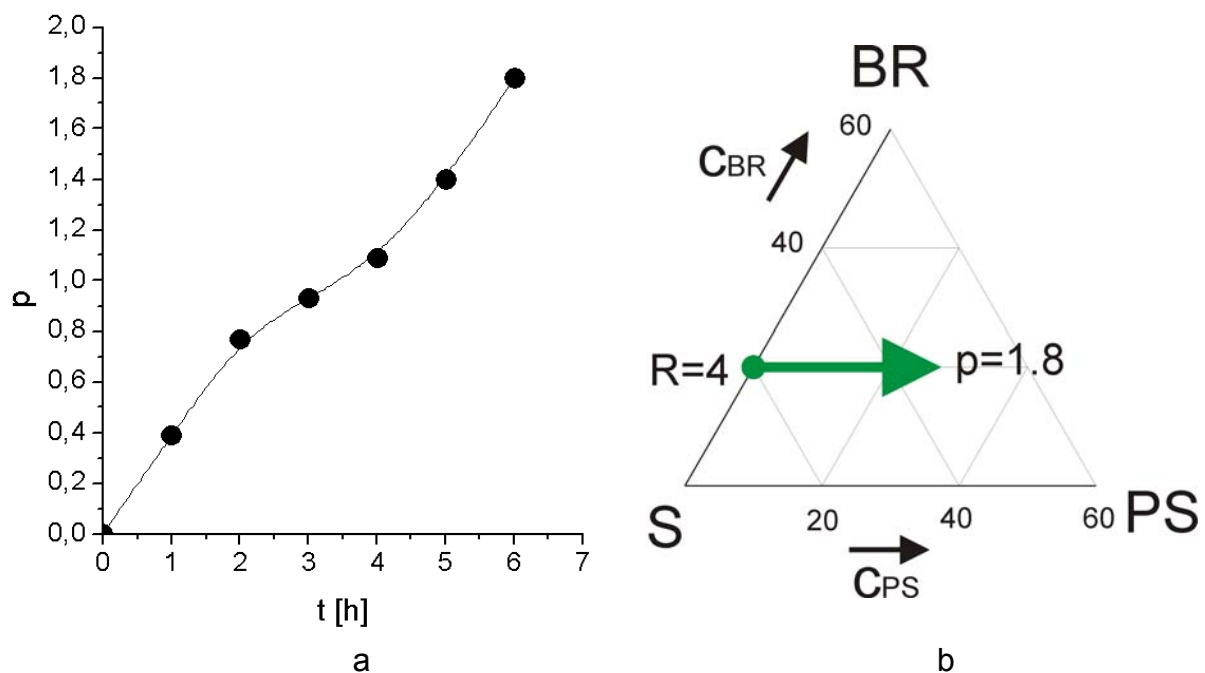


Abb. 4.1. Ansatz TP047: (a) Umsatzkurve $p(t)$, (b) Pfad im Dreiecksdiagramm

Dies beschreibt ein Ansatzgemisch, das neunmal mehr Styrol enthielt als BR, das im Batchverfahren mit relativ viel Initiator gestartet wurde und dessen Produkt aus freien und gepfropften BR- und PS-Ketten mit gleicher Molmasse aufgebaut war.

Der Umsatz p (Gl. 2.2) stieg nahezu linear zum Endprodukt $p_{\max} = 1.8$ (Abb. 4.1a). Die Reaktion folgte somit im Dreiecksdiagramm dem Pfad in Abb. 4.1b (Batch-Typ, Abb. 2.8a). Wie Abb. 4.2 beweist, wurde das Gemisch bei $p > 1.5$ schnell viskoser und dann bei $p_{\max} = 1.8$ unrührbar, weshalb abgebrochen wurde.

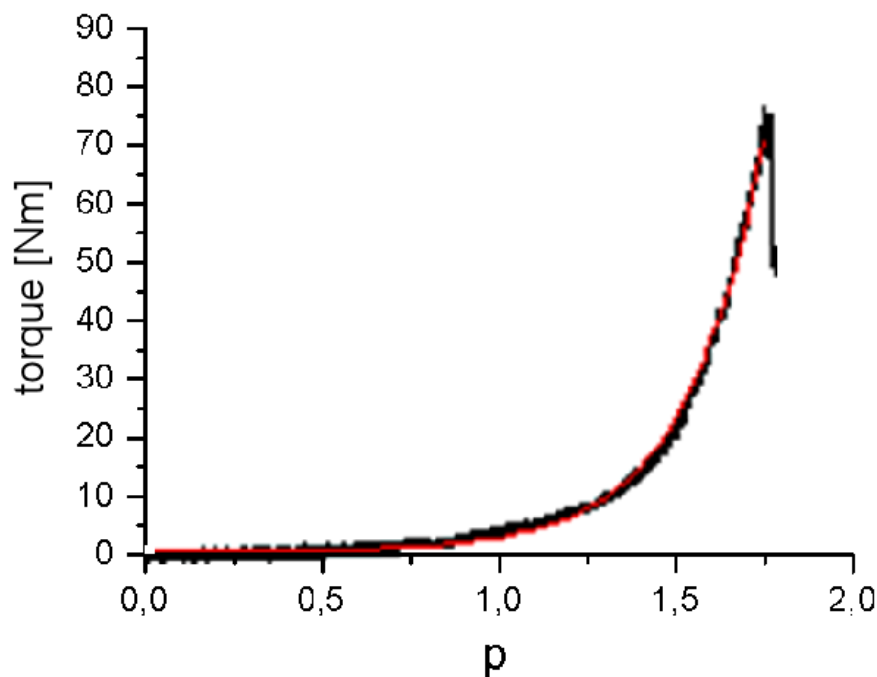


Abb. 4.2.

*Drehmomentänderung des Rührermotors
als Maß der Viskosität im Reaktor*

Die GPC-Serie in Abb. 4.3, gemessen mit dem RI- (Abb. 4.3a) und dem UV-Detektor (Abb. 4.3b), lässt erkennen, wie das Edukt hBR mit zunehmendem Umsatz abnimmt und die Produkte hPS und BRgPS zunehmen. In Abb. 4.4 wurde die UV- in die RI-Kurve desselben Produkts eingeschrieben. Die PS-Kurve zeigt dann die Anteile hPS und gPS im Gemisch an und die Differenzkurve RI-UV die Anteile hBR und gBR.

In Abb. 4.5 wurden die Homopolymerkurven von hBR (Abb. 3.13) und hPS (Abb. 3.15) in die Teilkurven aus Abb. 4.4 eingeschrieben. Die Restpeaks entsprechen den gepfropften Ketten gBR und gPS. Damit ist die gesamte Zusammensetzung des Gemischs bekannt (Abb. 4.6).

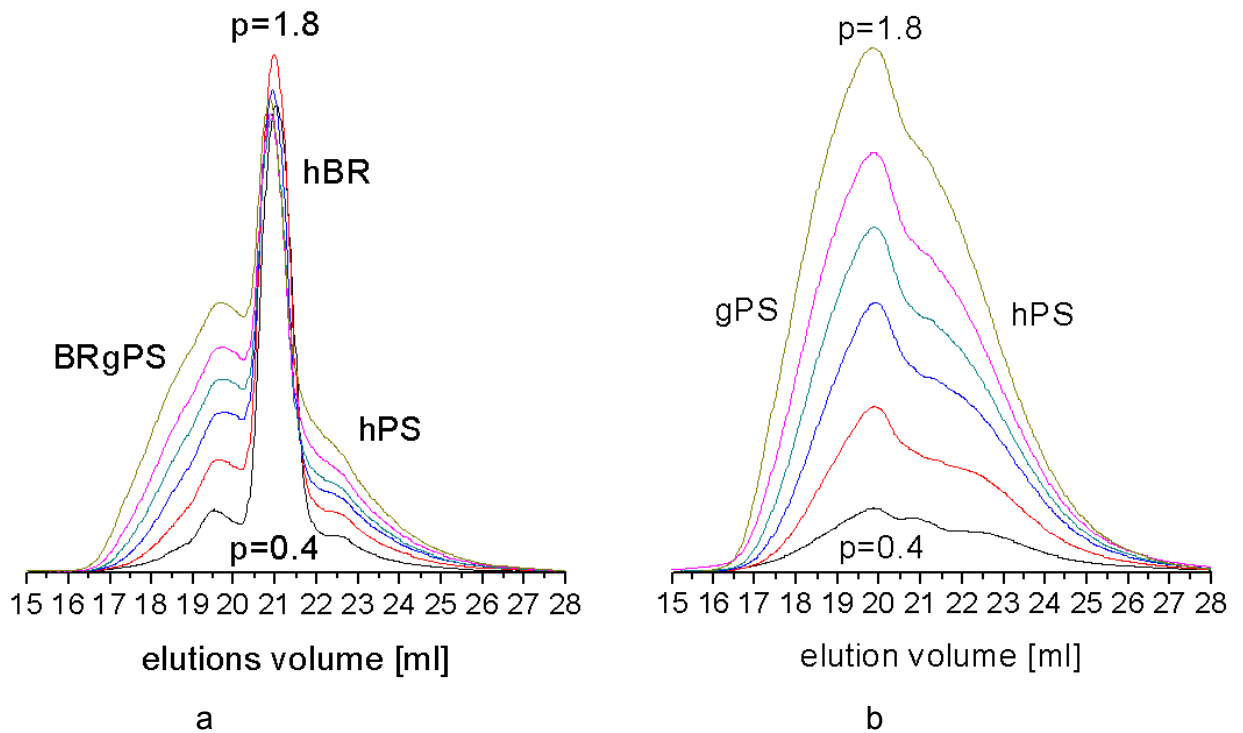


Abb. 4.3. GPC-Kurvenserie des Ansatzes TP047 als Funktion des Umsatzes p :
 (a) RI-Detektor, mit Peaks für hBR, hPS und BRgPS,
 (b) UV-Detektor, normiert auf BR

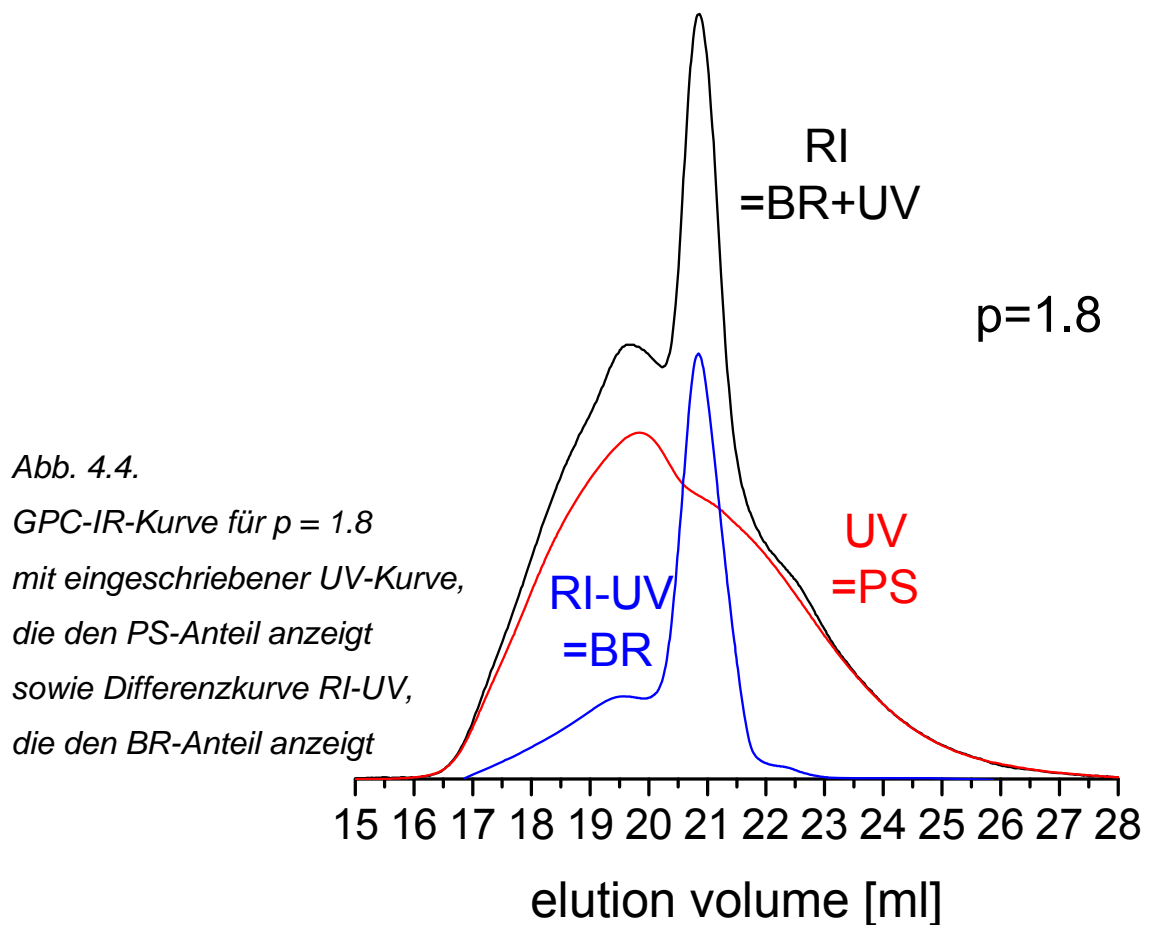


Abb. 4.4.
 GPC-IR-Kurve für $p = 1.8$
 mit eingeschriebener UV-Kurve,
 die den PS-Anteil anzeigt
 sowie Differenzkurve RI-UV,
 die den BR-Anteil anzeigt

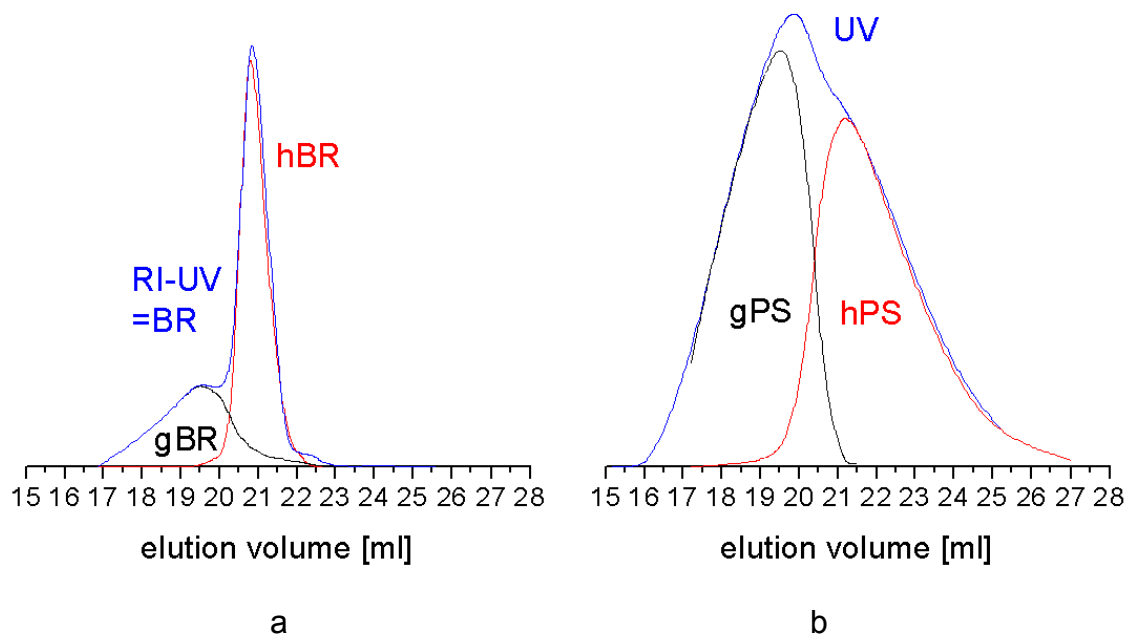


Abb. 4.5. Trennung der gepfropften und ungepfropften Anteile:
(a) hBR und gBR, (b) hPS und gPS

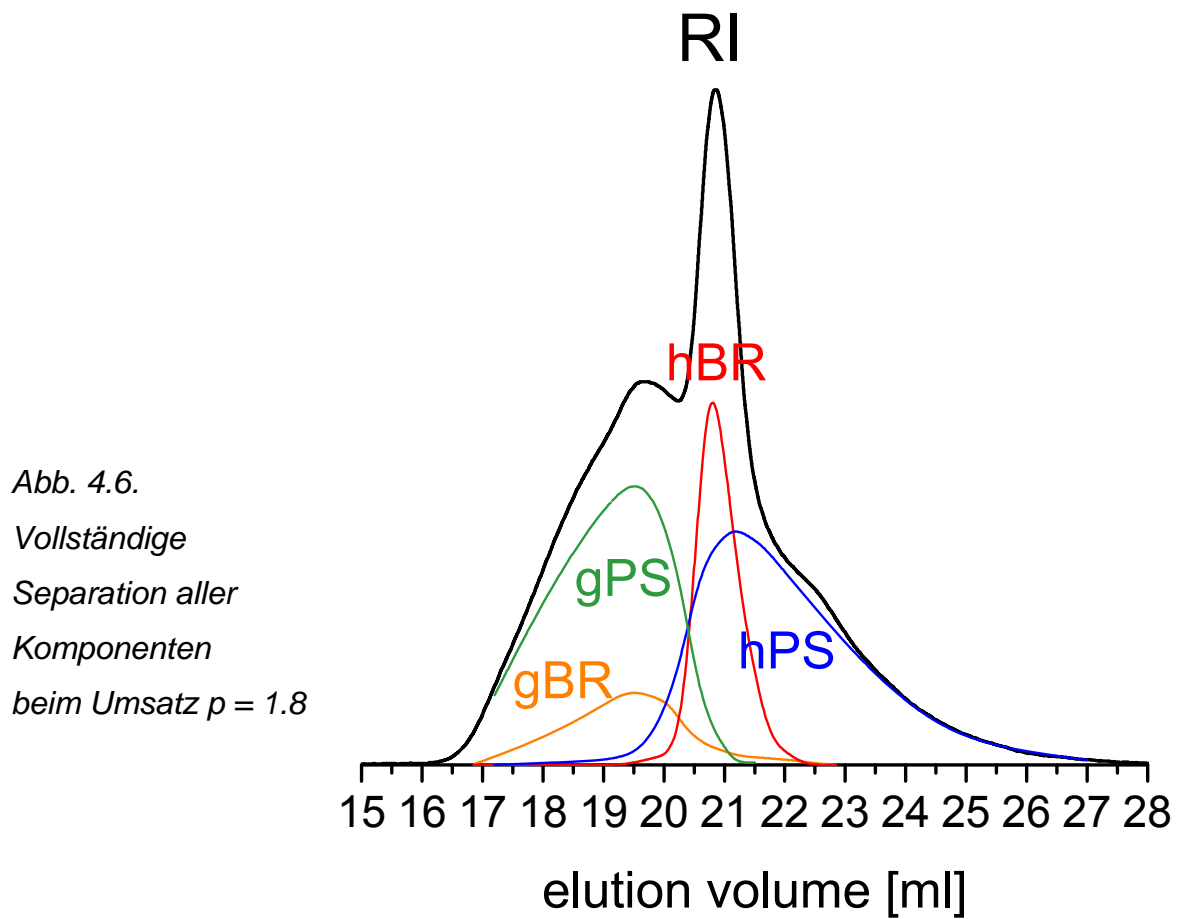


Abb. 4.6.
Vollständige
Separation aller
Komponenten
beim Umsatz $p = 1.8$

Der Anteil des Homopolymers hBR konnte entweder durch Extraktion (Abb. 3.12) bestimmt oder aus der Separation nach Abb. 4.5a ermittelt werden. In Abb. 4.7a wird das Abklingen des hBR gezeigt. Die Voraussage der Gl. 2.38 trifft recht gut zu. Da das Homopolymer hPS nicht sauber extrahiert werden konnte, wurde sein Anteil w_{hPS} nur aus der Separation nach Abb. 4.5b ermittelt. Wie Abb. 4.7b zeigt, koexistierten hPS und gPS stets in fast gleichen Anteilen. Aus Gl. 2.39 ergibt sich der Verlauf der Pfropfzahl G (Abb. 4.8).

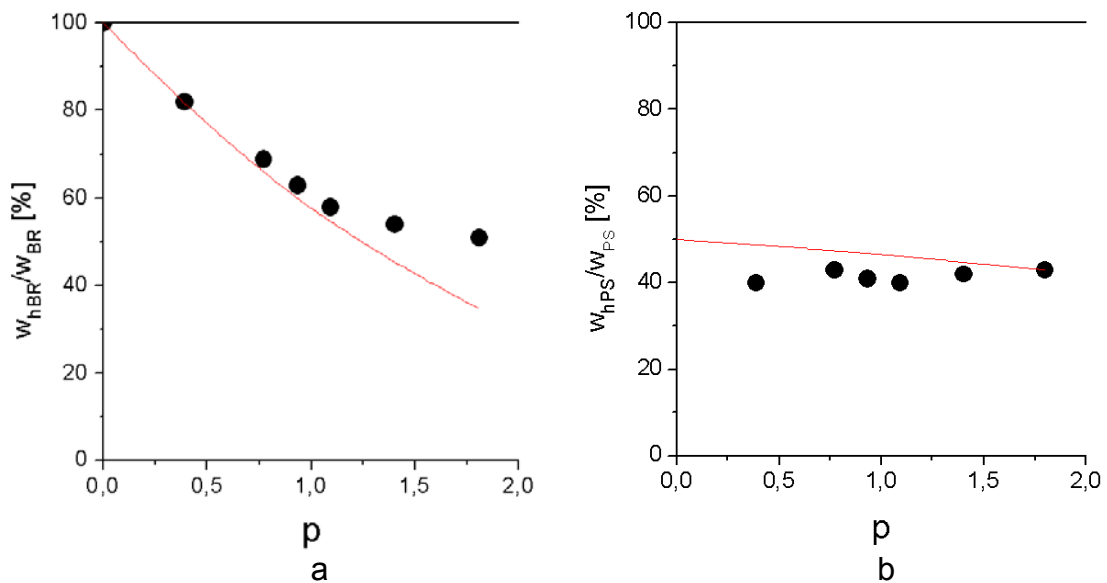
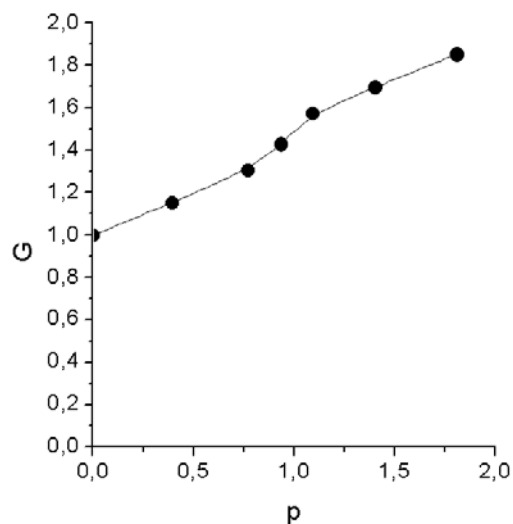


Abb. 4.7. Verlauf der relativen Anteile der Homopolymeren mit dem Umsatz:
(a) hBR (Kurve mit Gl. 2.38), (b) hPS

Abb. 4.8.
Mittlere Zahl G der
Pfropfäste als Funktion
des Umsatzes p



Die Zusammenschau aller Resultate wird in Abb. 4.9 präsentiert. Solche Diagramme, schon in Abb. 3.1 vorgestellt, werden im nächsten Kapitel mehrfach auftreten. Zu betonen ist, dass in ihnen das Gewichtsmittel M_w der Molmasse des PS angegeben wird, nicht das Zahlenmittel M_n , das in die statistischen Gleichungen eingesetzt wird. Dies ist notwendig, weil für die Phasenstrukturen die Massen- und nicht die Molver-

hältnisse ausschlaggebend sind. Zudem ist zu betonen, dass die Pfropfastzahl G nur die wirklich bepfropften BRgPS-Ketten beschreibt (Gl. 2.39). Wird über alle BR-Ketten gemittelt, wobei auch die unbepfropften hBR-Ketten einbezogen werden, verringert sich die Pfropfastzahl G um eins (Gl. 2.37).

Abb. 4.9.

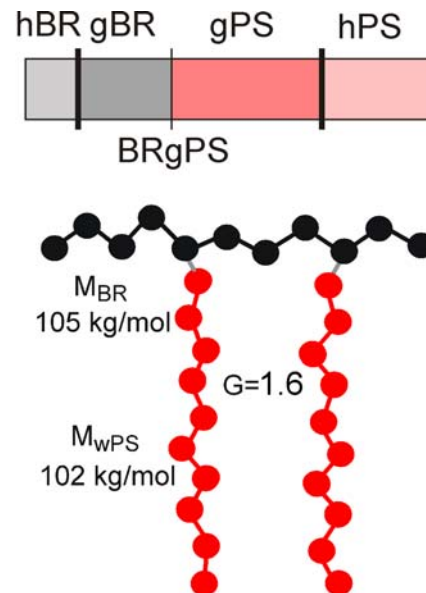
Produkt des Ansatzes TP047:

Kasten: Massenanteile,

Formel des Copolymeren:

Molmassen und Pfropfastzahl

(10kg/mol pro Punkt)



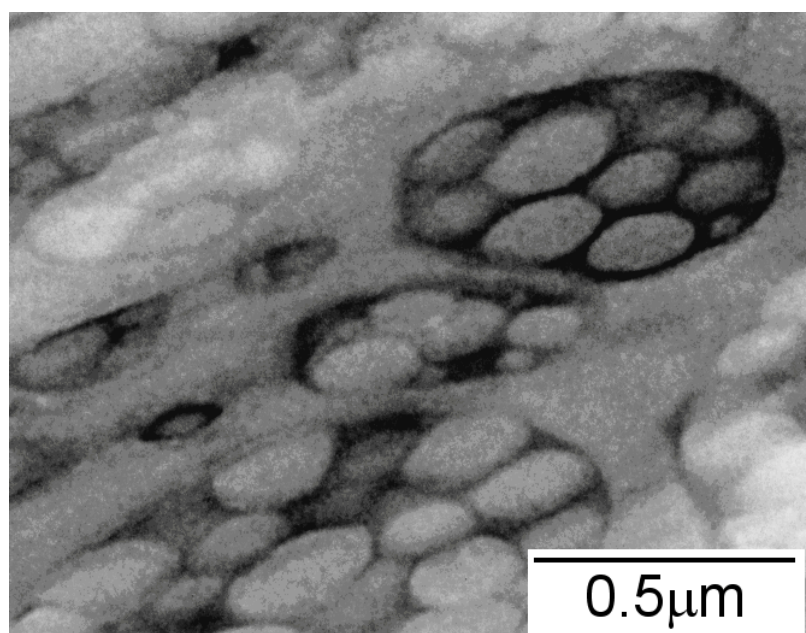
Das wichtigste Charakteristikum in Abb. 4.9 ist, dass die Architektur des Copolymeren BRgPS mit seinen relativ kurzen gPS-Ästen noch sehr an das konventionelle HIPS erinnert (Abb. 1.31). Dementsprechend fiel auch die Phasenmorphologie im IS-Film des Endprodukts aus: Wie Abb. 4.10 beweist, entstanden im Reaktor große Salamidomänen, die wie die Domänen des HIPS in Abb. 1.6 aussehen. Dies entsprach nicht dem Wunsch.

Abb. 4.10.

Salamimorphologie

des Produkts

aus TP047



5 Optimierung der Pfropfprodukte

Um zu Nanomizellen zu gelangen, wurde die Rezeptur der Pfropfcopolymerisation erst so verändert, dass längere PS-Ketten entstanden. Danach wurden zum gleichen Zweck auch kürzere BR-Ketten eingesetzt.

In diesem Kapitel werden nur die IS-Strukturen von Trocknungsproben aus dem Reaktor diskutiert, also diejenigen Strukturen, die sich während der Polymerisation im Reaktor bilden. Die zugehörigen TD-Strukturen, die dem thermodynamischen Gleichgewicht nahekommen, werden im Folgenden Kapitel beschrieben (Definitionen IS und TD in Kap. 3.3.1).

5.1 Lange PS-Ketten

Im Versuch

TP096 mit BR100T:

MBR = 105 kg/mol, $R = 9$, $\mu = 0.1$ Gew%, $T = 80$ °C, $Kontir = 1.5/h$

MwPS = 205 kg/mol, $p_{max} = 19$

wurden gegenüber dem Versuch TP047 im vorherigen Kapitel drei Parameter variiert. Vor allem wurde die Initiatorkonzentration zurückgenommen, weshalb sehr lange PS-Ketten entstanden, doppelt so lang wie die BR-Ketten. Dieses Verhältnis kam dem erwünschten Modellfall nahe (Abb. 1.40).

Zudem wurde das Rezept so geändert, dass die Polymerisation bis zu sehr hohen Umsätzen p gefahren werden konnte. Das Styrol wurde im Ansatz und dann im Konti-Verfahren durch Zutropfen noch weiter vermehrt. Das anfängliche Verhältnis $R = 9$ erhöhte sich am Schluss auf $R_p = 36$ (Gl. 2.34). So konnte ein Endumsatz von $p_{max} = 19$ erreicht werden.

Der Umsatz p stieg zeitlinear (Abb. 5.1a). Die Polymerisation nahm den in Abb. 5.1b eingezeichneten Verlauf. Das Endprodukt enthielt kaum noch BR (Abb. 5.2). Aus den GPC-Kurven in Abb. 5.3 ergaben sich die in Abb. 5.4 aufgezeichneten Anteile der Homopolymere hBR und hPS. Unterschiede zu Abb. 4.3 sind deutlich: Das BR war am Ende fast vollständig gefropft ($w_{hBR} \cong 0$) und das Gemisch enthielt wegen des hohen Styrolüberschusses mehr hPS (w_{hPS}). Die BRgPS-Ketten trugen am Ende sieben Äste (Abb. 5.5a).

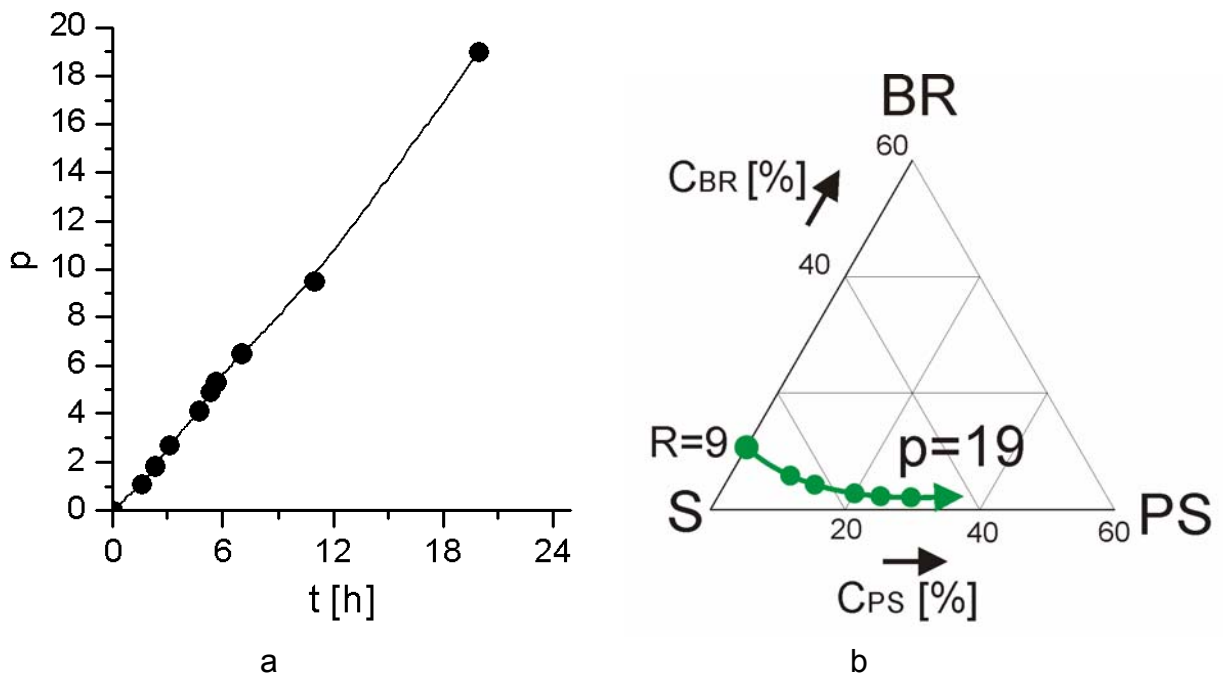
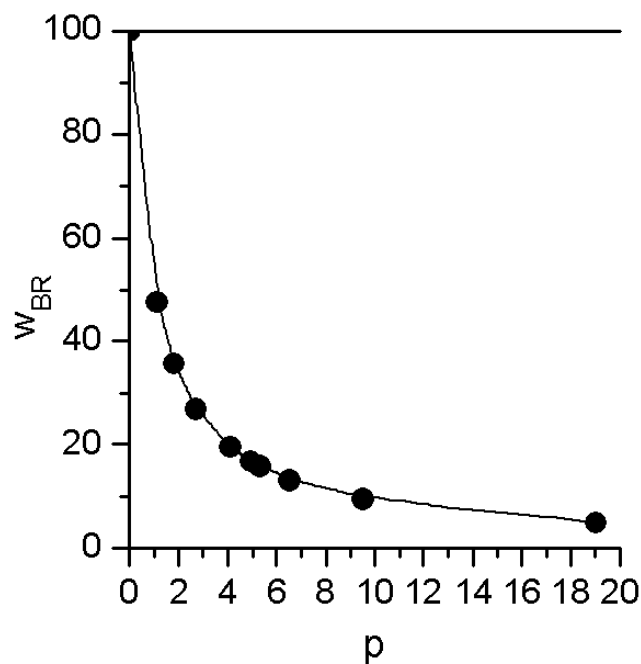


Abb. 5.1. Ansatz TP096: (a) Umsatzkurve $p(t)$, (b) Pfad im Dreiecksdiagramm

Abb. 5.2.
BR-Anteil als Funktion
des Umsatzes p ,
Kurve nach Gl. 2.3



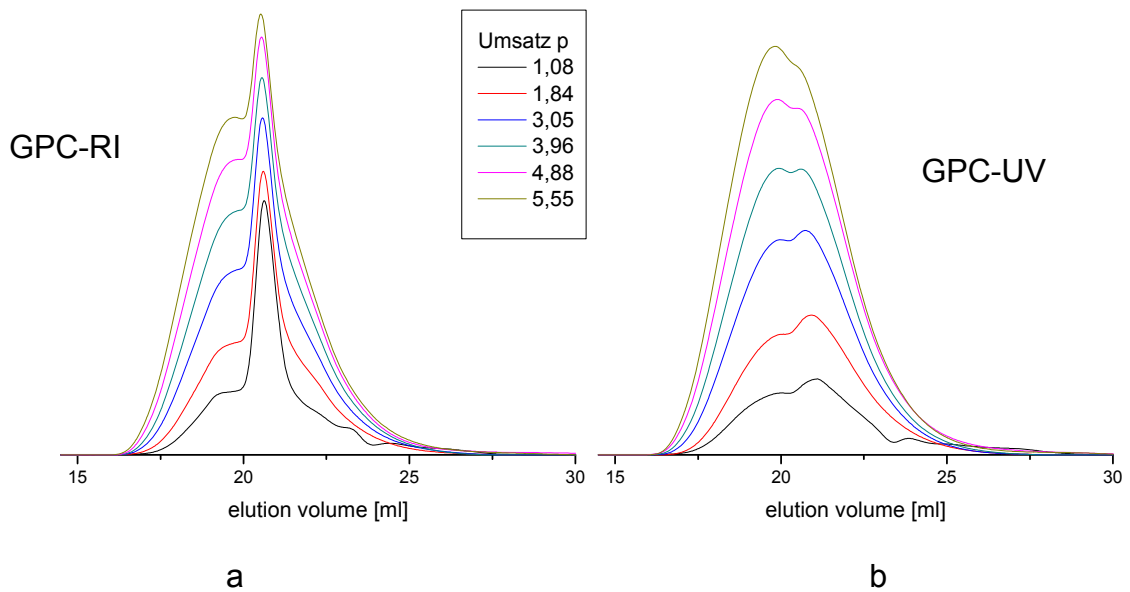


Abb. 5.3. GPC-Kurvenserie des Ansatzes TP096 als Funktion des Umsatzes p ; auf BR-Gehalt normiert
(a) RI, (b) UV-Detektion

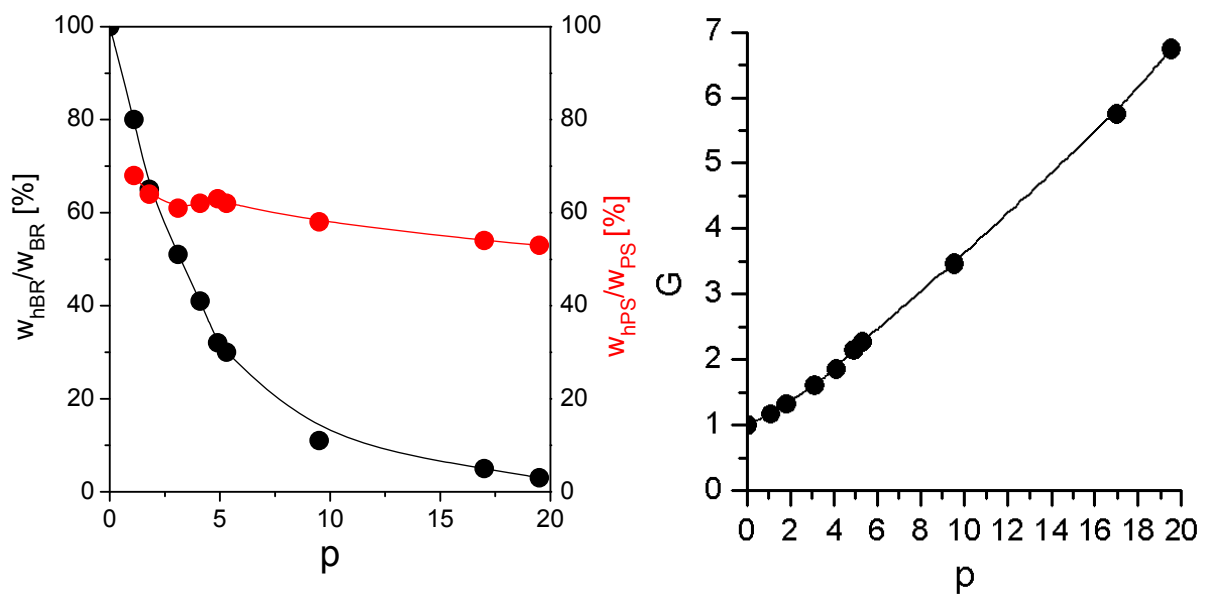


Abb. 5.4. Kinetik: (a) relative Anteile hBR (Kurve mit Gl. 2.18) und hPS, (b) Pfropfastzahl G

Ein Blick auf Abb. 5.5a genügt um zu erkennen, dass ein solches Endprodukt nicht erwünscht sein konnte. Es wird viel zu sehr vom PS dominiert und die BR-Hauptketten verlieren sich zwischen den vielen PS-Ästen. Wichtiger als das Endprodukt waren die Zwischenprodukte bei niedrigeren Umsätzen (Abb. 5.5b).

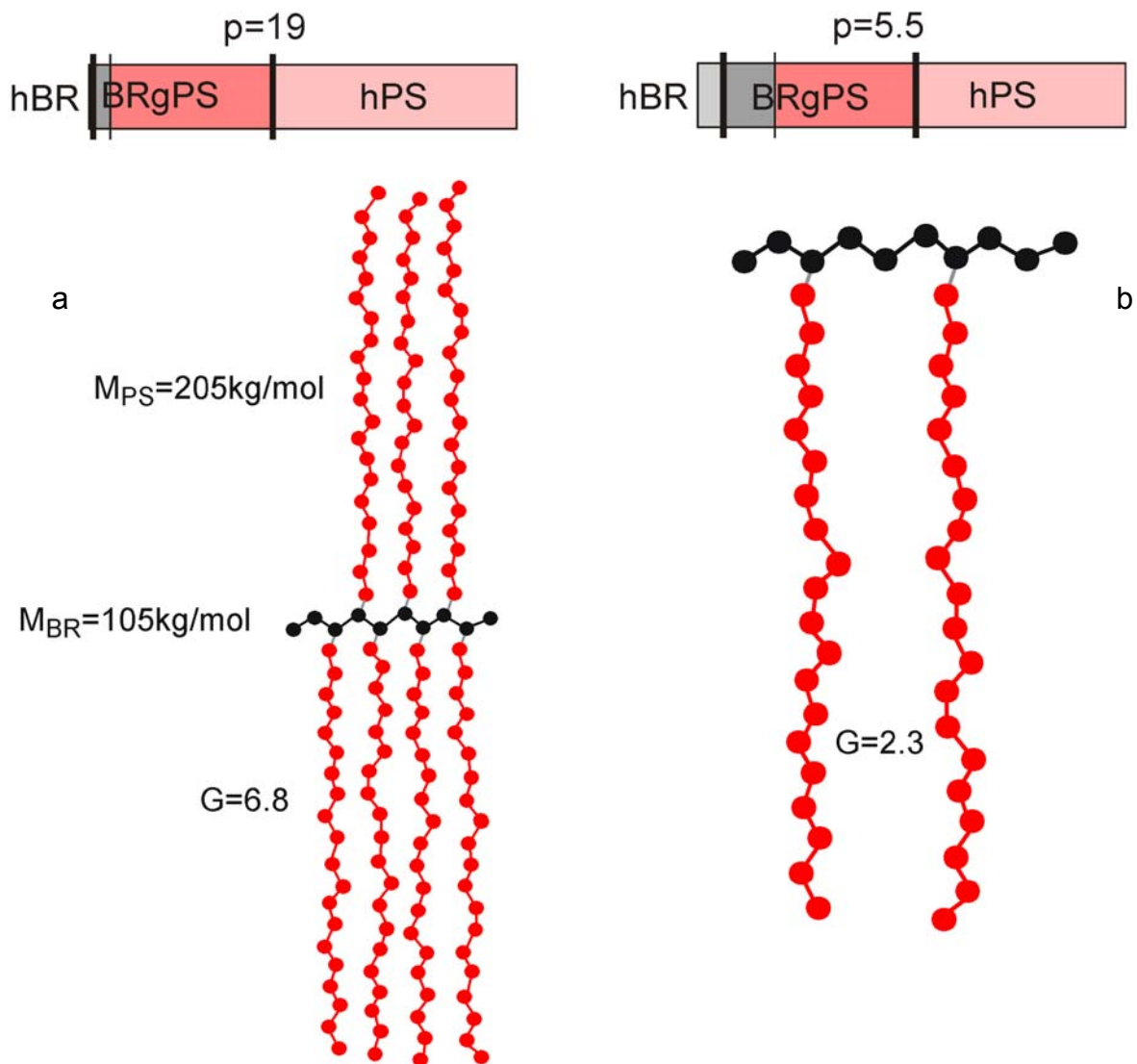


Abb. 5.5. TP096: (a) Endprodukt $p = 19$, (b) Zwischenprodukt $p = 5.5$:

Kästen: Massenanteile, Formeln des Copolymeren:

Molmassen und Pfropfastzahl (10kg/mol pro Punkt)

In Abb. 5.6 wird der Wandel der IS-Strukturen dokumentiert. Bei geringem Umsatz herrschen grobe Mikrodomänen vor, die sich dann ständig verkleinern. Ab $p \cong 5$ kann von Nanomizellen gesprochen werden. Diese Mizellen werden von den langen PS-Ästen erzwungen. In keinem Stadium erscheinen Salamidomänen. Nur zuweilen entdeckt man vereinzelt Vesikel (Abb. 5.7).

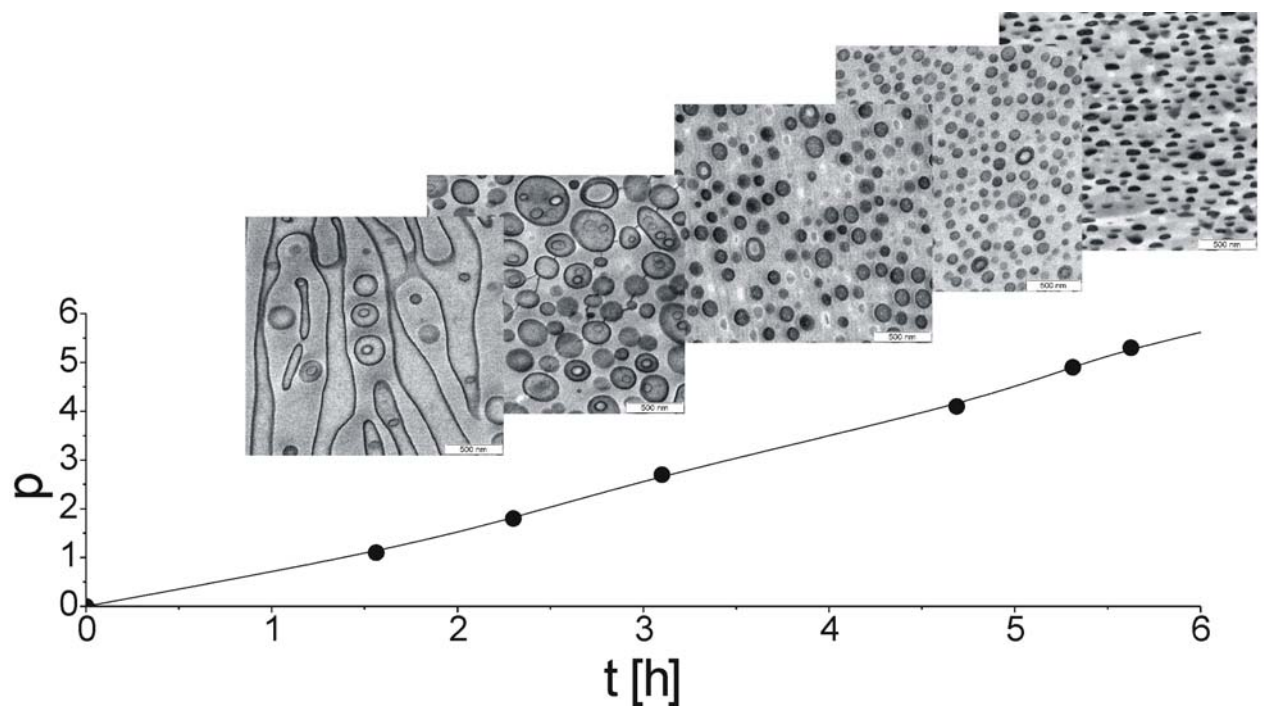
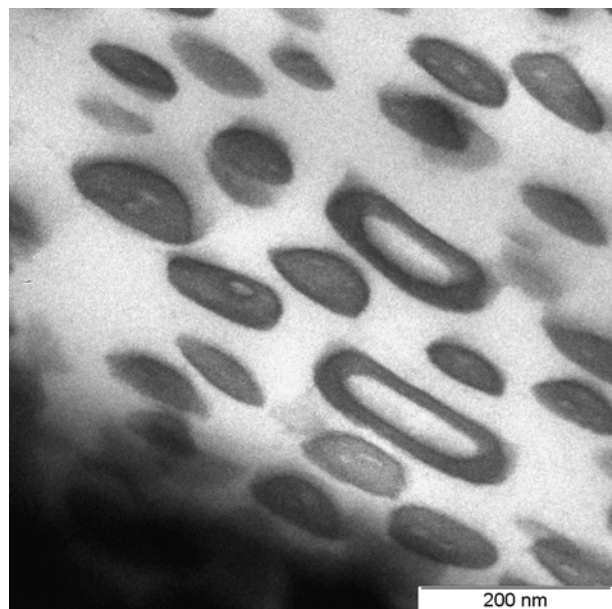


Abb. 5.6. Entwicklung der Morphologien in den Frühstadien

Abb. 5.7.
Vergrößerung der Struktur
von $p = 4.6$ in Abb. 5.6



Der Trend zur Miniaturisierung setzte sich jedoch bei noch höheren Umsätzen $p > 5$ nicht mehr fort. In Abb. 5.8 fällt auf, dass die Mizellen kaum noch kleiner werden, sich aber voneinander entfernen.

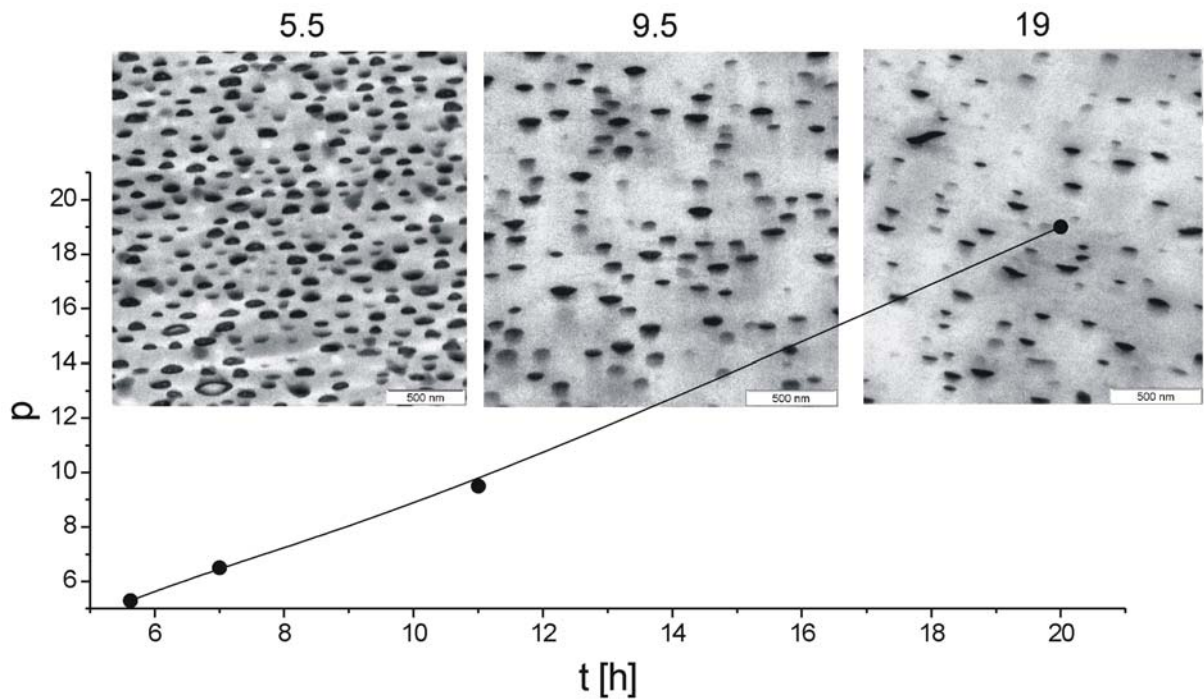


Abb. 5.8. Entwicklung der Morphologien in den Spätstadien

Diese Befunde sind in Abb. 5.9 zusammengefasst, die sowohl die Größe a der Mizellen als auch ihren gegenseitigen Abstand d als Funktion des Umsatzes zeigt. Die Domänengröße a nimmt mit dem Umsatz schnell ab, während der Stegabstand d verspätet kräftig zunimmt. Im Bereich von $5 < p < 8$ wird ein Optimalzustand mit $a \cong d$ erreicht.

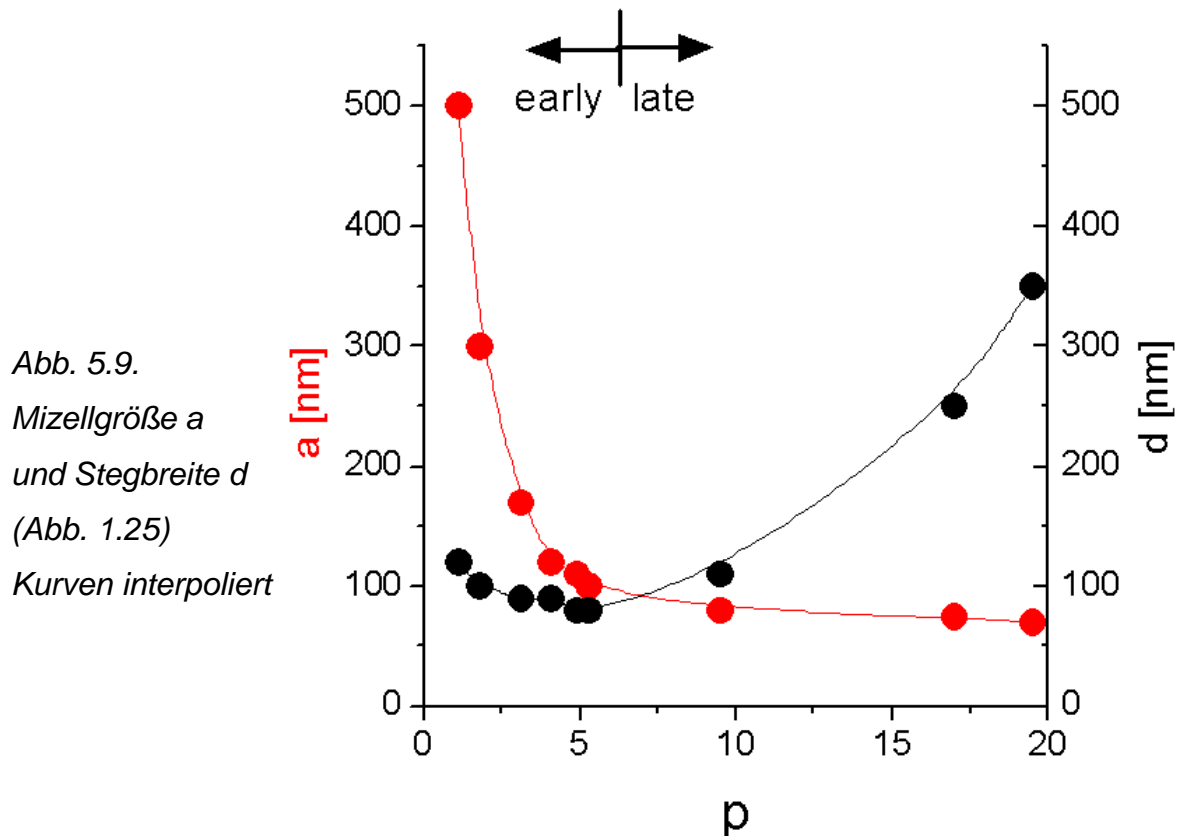


Abb. 5.9.
Mizellgröße a
und Stegbreite d
(Abb. 1.25)
Kurven interpoliert

Vor der Diskussion der Abb. 5.9 muss das Problem der Vermessung der Parameter a und d angesprochen werden. Sie sind in Abb. 5.10 eingezeichnet. Beide Größen unterliegen starken Verteilungen, vor allem der Abstand d . Die Domänen sind zudem oft unregelmäßig geformt, so dass ein Mittelwert gebildet werden muss. Zudem können die 3D-Abstände d prinzipiell aus der 2D-Darstellung von TEM-Bildern nur verfälscht abgelesen werden. Selbst nach Ausmessen vieler a - und d -Werte kommt man nur zu ungenauen Mittelwerten.

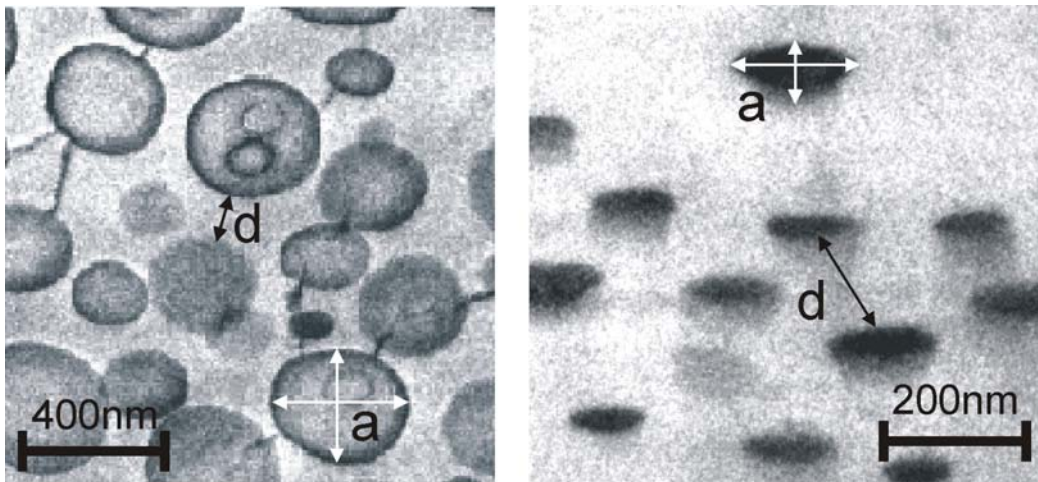


Abb. 5.10. Vermessung von a und d , Ausschnitte aus Abb. 5.6

Dennoch lässt sich der Verlauf der beiden Parameter a und d aus Abb. 5.6 und Abb. 5.8 so verlässlich ablesen, dass er diskutiert werden kann. Dieser Verlauf, er mag auf den ersten Blick erstaunen, ist aber in der Kinetik der Pfropfcopolymerisation eingebaut, wie aus Gl. 2.41 und Gl. 2.42 hervorgeht.

Zunehmende Pfropfung

- verringert erstens den Homopolymeranteil w_{hBR} in den Mizellen und damit deren Größe a
- und erhöht stetig den PS-Matrixanteil, so dass die Mizellen auseinander driften.

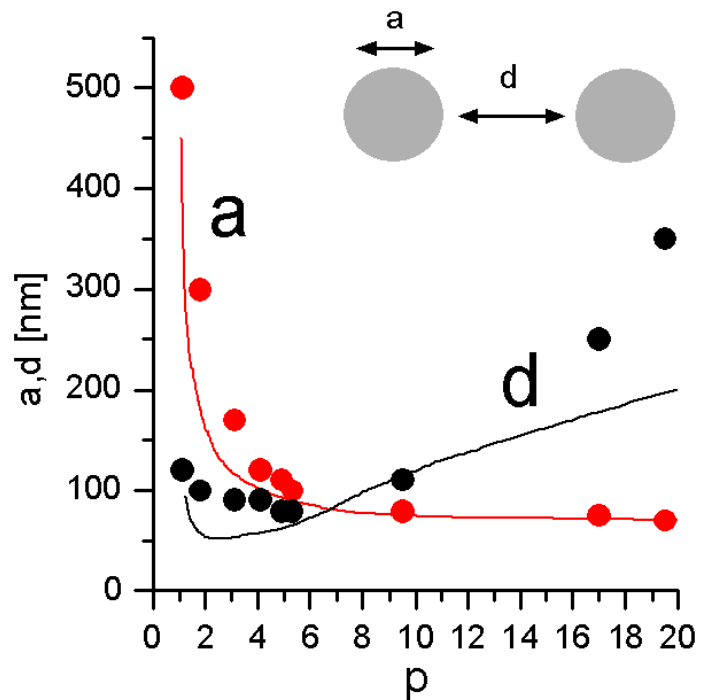
In Abb. 5.11 wurde Gl. 2.42 an die Werte für die Mizellgröße a angepasst, und zwar mit $p_{max} = 19$ als Ankerpunkt. Das Modell trifft überraschend gut zu, obwohl es in den Frühstadien, wo das System noch vom BR-Homopolymer dominiert wird, nicht wirklich gilt. Aus a wurde dann der Abstand d berechnet. Auch dessen Kurve beschreibt in Abb. 5.11 zumindest den Trend zutreffend: Der Mizellanstand d nimmt bei hohen Umsätzen zu.

Abb. 5.11.

Parameter a und d :

Punkte aus Abb. 5.9.

Kurven nach Gl. 2.22



Im Optimalbereich $a \cong d$ liegt das Produkt mit $p = 5.5$, dessen Architektur schon in Abb. 5.5b dargestellt wurde. Es weist folgende Charakteristika auf:

- Das Produkt enthält $w_{BR} = 15$ Gew% BR, ungefähr so viel wie konventionelles HIPS. Bei so geringen Anteilen weicht das BR das PS noch nicht übermäßig auf (Kap. 7)
- Die BR- sind viel kürzer und die PS-Ketten länger als im HIPS. Die Molmasse des PS befindet sich im üblichen Bereich von Homopolystyrolen.
- Die Mizellen sind ungefähr zu einem Drittel mit freien hBR-Ketten gefüllt. Damit ist die Bedingung erfüllt, dass diese Mizellen Poren simulieren sollen.
- Zu dieser Bedingung gehört auch, dass die hBR- und gBR-Ketten nicht miteinander verschlauft sind. Das ist bei $M_{BR} = 105$ kg/mol der Fall.
- Die Polymermatrix besteht aus gPS- und hPS-Ketten, von denen die hPS-Ketten überwiegen.
- Die PS-Ketten in dieser Matrix bestehen aus Ketten, die so lang sind, dass sie ein Schlaufennetzwerk aufbauen.
- Das Copolymer BRgPS bildet wie prognostiziert keine Salamidomänen, sondern Nanomizellen. Die gebildeten Nanomizellen sind mit ca. 100 nm Durchmesser noch etwas größer als erwartet (Abb. 5.9). Das Ziel, kleinere Mizellen im Bereich der kritischen Dicke $a \cong D_{crit} \cong 25$ nm einzustellen, wurde deshalb noch nicht erreicht.

In vieler Hinsicht wurde damit die TTT-Architektur gut getroffen, trotz der übermäßigen Größe der Mizellen und dem hohen hPS-Anteil. Die Einstellung der Parameter ergab aber schließlich ein schlagzähes, transluzentes Produkt.

In Abb. 5.12 ist die Anordnung der Ketten in der mizellaren Struktur dargestellt.

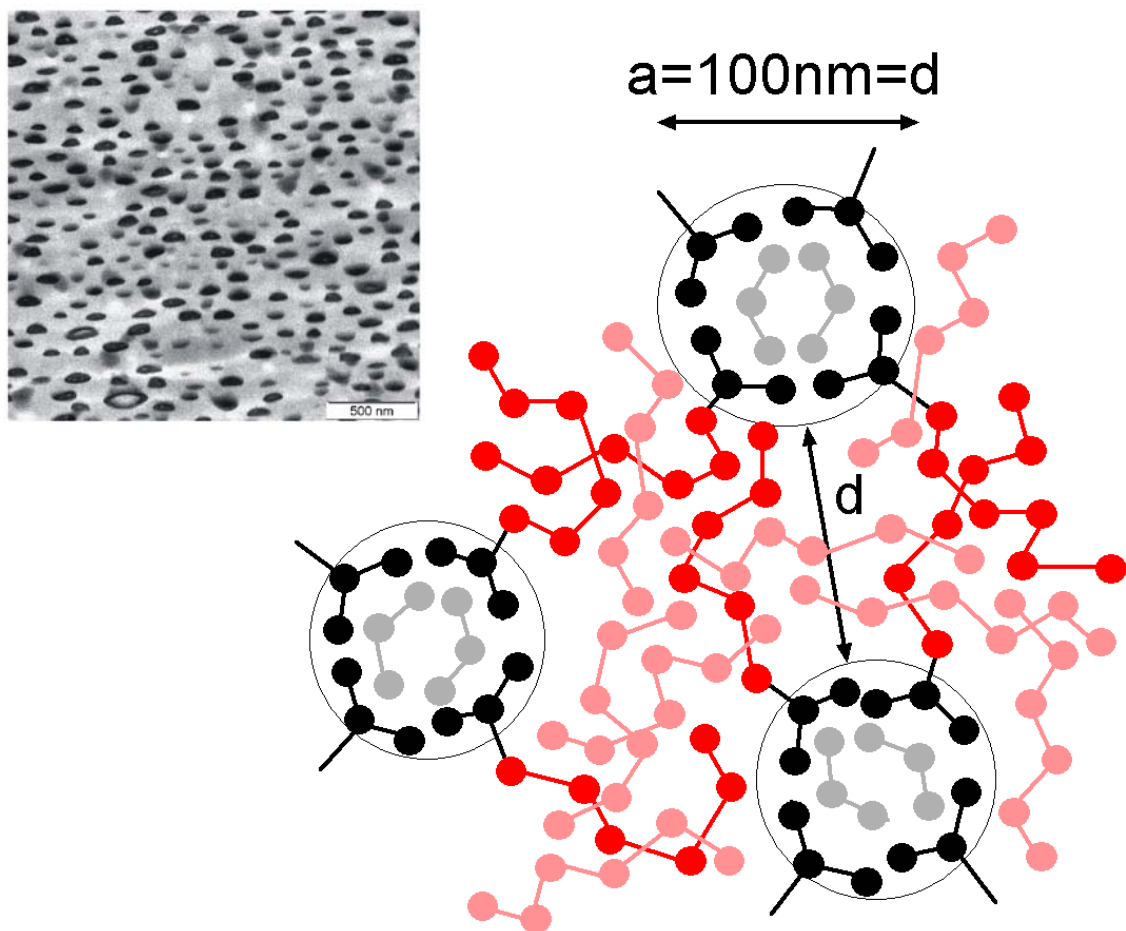


Abb. 5.12. Strukturmodell der Mizellarmorphologie

Bei einem Ansatz mit einem noch höheren Ansatzverhältnis R wurde bestätigt, dass ein Optimum bei $a = d$ existiert (Abb. 5.13):

TP114 mit BR100T:

$MBR = 105 \text{ kg/mol}$, $R = 12$, $\mu = 0.1 \text{ Gew\%}$, $T = 80 \text{ °C}$, $Kontir = 1.5/h$,

$M_{wPS} = 210 \text{ kg/mol}$, $p_{max} = 4.3$

Wegen des höheren Styrolüberschusses kam das Optimum etwas früher, im Bereich von $4 < p < 7$. Die Morphologien der Ansätze TP096 und TP114 ähnelten einander in diesem Bereich (Abb. 5.14).

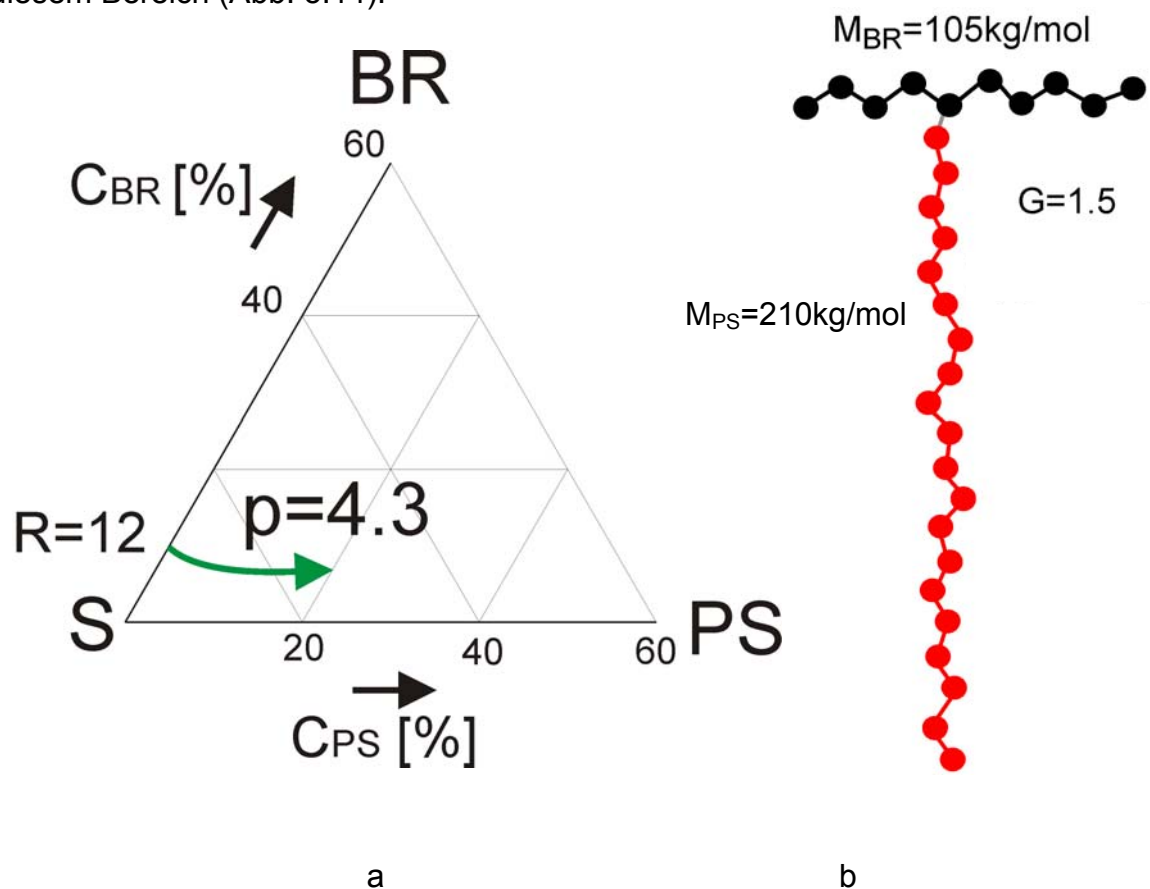


Abb. 5.13. TP114: (a) Pfad der Polymerisation, (b) Struktur des Copolymers BRgPS

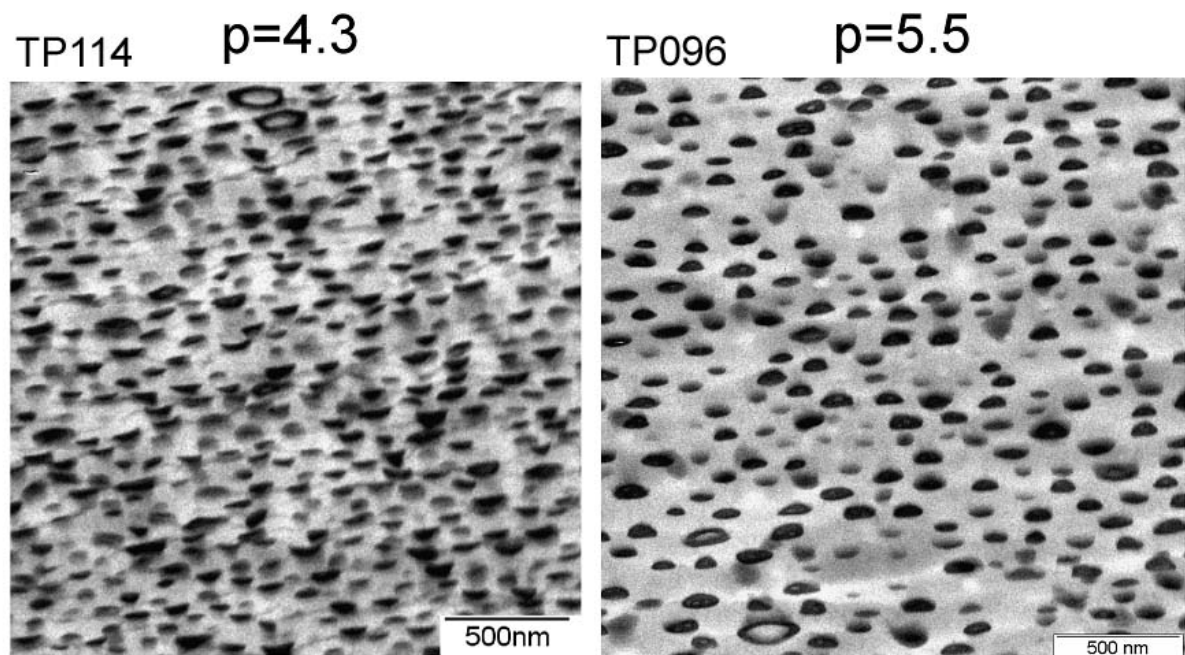


Abb. 5.14. Vergleich der Mizellstrukturen aus TP114 und TP096

5.2 Wenig Styrolüberschuss

Hohe Ansatzverhältnisse R bedeuten einen hohen Styrolanteil im Ansatzgemisch. Im Konti-Prozess wird dies noch verstärkt. Damit wird aber die Produktion des Homopolymeren hPS noch begünstigt. Deshalb wurde versucht, mit weniger Styrol zu arbeiten. Im Ansatz

TP137 mit BR100T:

$MBR = 105 \text{ kg/mol}$, $R = 4$, $\mu = 0.1 \text{ Gew\%}$, $T = 80 \text{ °C}$, $Kontir = 1.5/h$,

$M_wPS = 200 \text{ kg/mol}$, $p_{max} = 3.5$

wurde wie beim Ansatz TP047 (Kap. 4) wieder mit dem Verhältnis $R = 4$ gearbeitet, mit der Erwartung, die Pfropfung zu intensivieren (Abb. 5.15), was auch gelang.

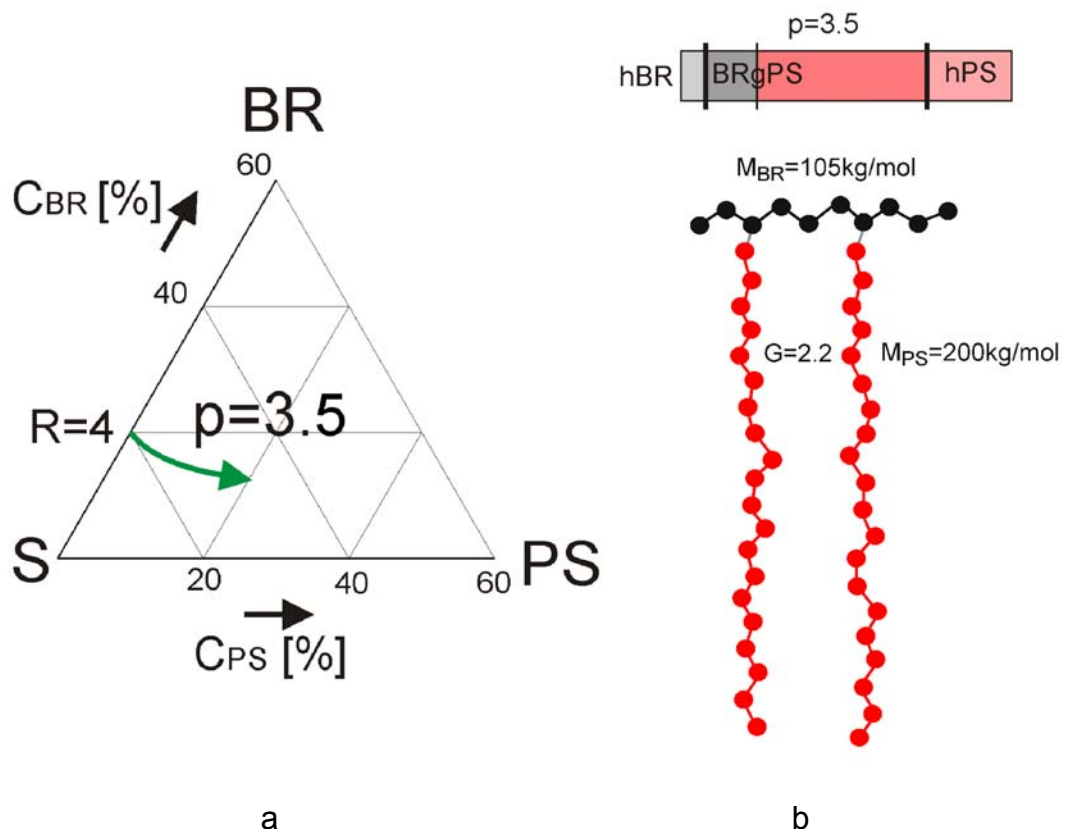


Abb. 5.15. TP137:

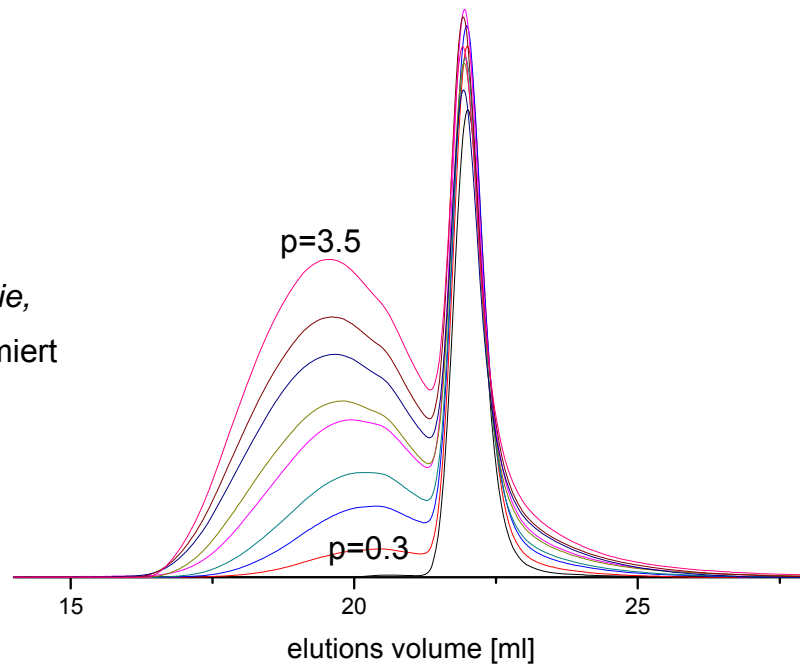
(a) Pfad der Polymerisation,

(b) Struktur des Copolymers **BRgPS**

Abb. 5.16.

TP137:

GPC-RI-Kurvenserie,
auf BR-Gehalt normiert



Aus der GPC-Serie in Abb. 5.16 ergaben sich Daten, die mit denen des Versuchs TP096 im vorigen Abschnitt verglichen werden können. Der hBR-Anteil sank schneller (Abb. 5.17a) und weniger hPS wurde produziert (Abb. 5.17b). Entsprechend stieg auch die Pfropfastzahl G schneller an (Abb. 5.18), das heißt, die Pfropfung wurde somit wirklich aktiviert. Dies schlägt sich in den Morphologien nieder. Die Domänen von TP096 in Abb. 5.19b sind beim Umsatz $p = 3.5$ noch als Mikrodomänen zu bezeichnen, während die vom TP137 in Abb. 5.19a schon als Nanomizellen gelten dürfen.

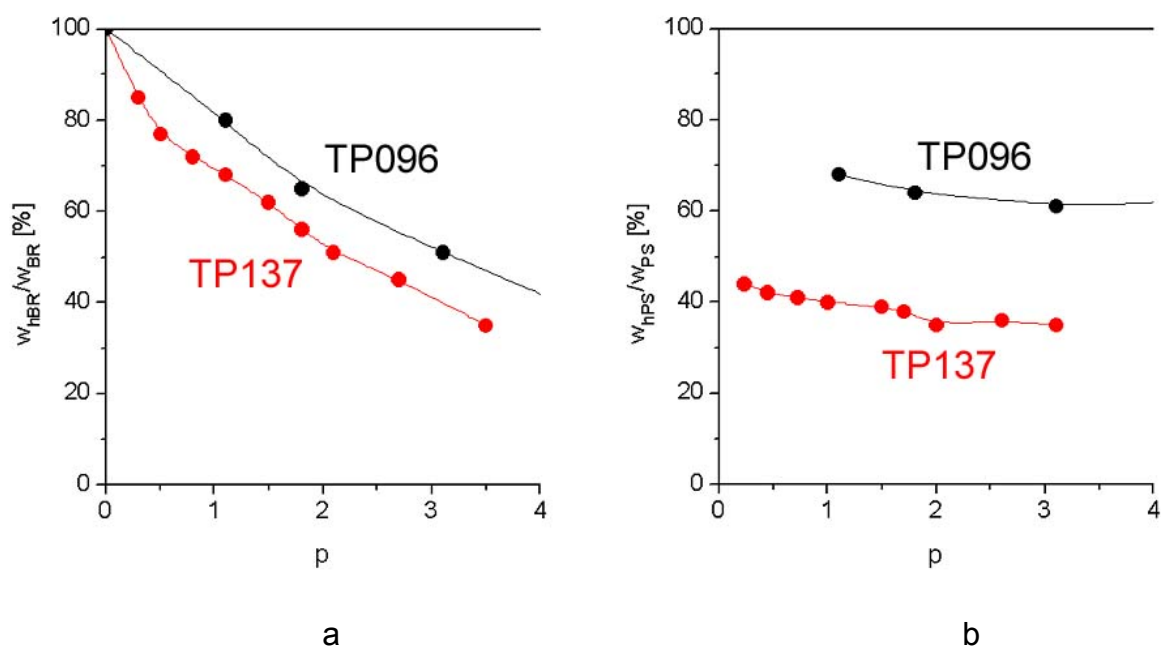


Abb. 5.17. Vergleich von TP096 und TP137: Anteile von (a) hBR, (b) hPS

Abb. 5.18.
Vergleich
von TP096 und TP137:
Pfropfastzahl G

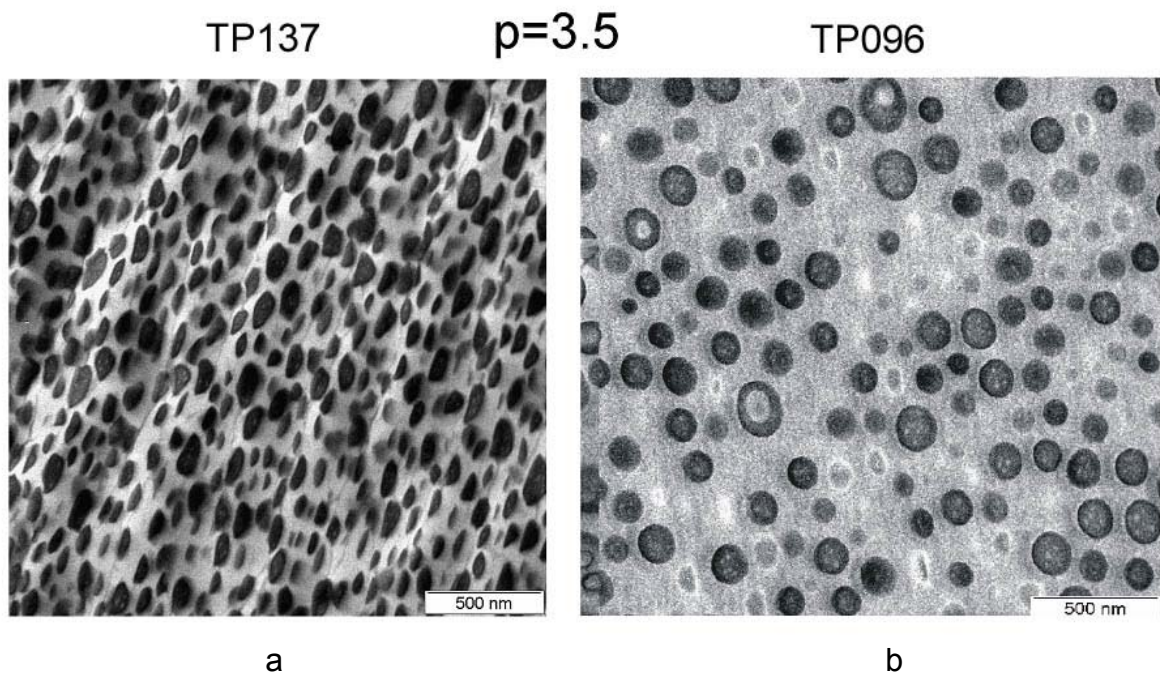
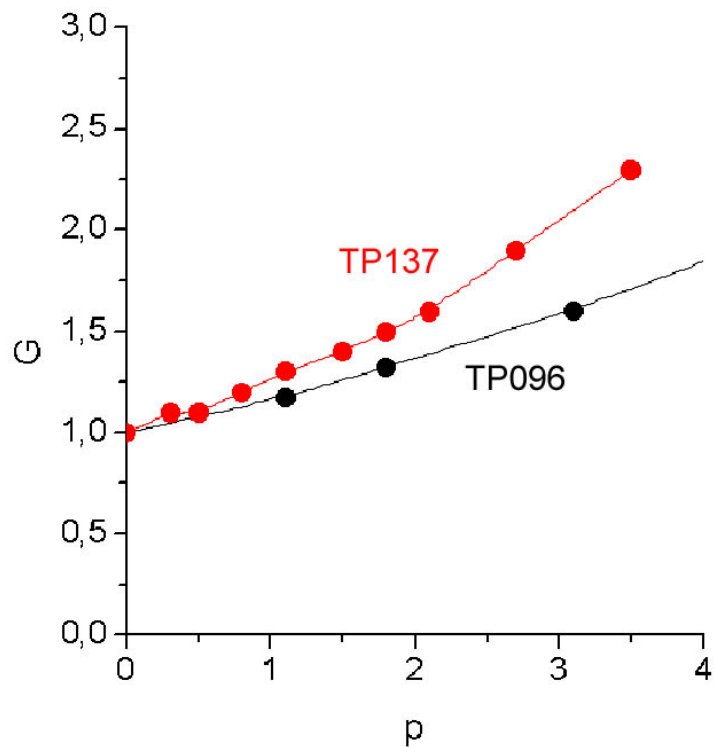


Abb. 5.19. Vergleich von Mizellstrukturen

(a) Nanomizellen bei TP137

(b) Mikrodomänen bei TP096

Die Polymerisation des Ansatzes TP137 erwies sich jedoch als nicht stabil. Jenseits des Umsatzes $p = 3.5$ vernetzte das System und konnte danach nicht mehr analysiert werden. Bei weiteren Versuchen mit $R < 4$ trat die Vernetzung noch früher auf. Stabilisatoren, die zudem die Pfropfung behinderten, veränderten daran wenig.

Deshalb wurde noch ein Versuch gefahren, bei dem $R = 2$ eingesetzt wurde:

TP177 mit BR100T:

MBR = 105 kg/mol, $R=2$, mit Styrol/Heptan 1:1, $\mu = 0.1$ Gew%, $T = 80$ °C, Stufen, $M_wPS = 210$ kg/mol, $p_{max} = 4.4$

Das Styrol wurde im Ansatz mit Heptan verdünnt, um die Vernetzung zu unterdrücken. Der Versuch wurde im Stufenverfahren durchgeführt: Styrol wurde in mehreren Portionen nachgefüttert. Der Ablauf ist in Abb. 5.20a angegeben. In Abb. 5.20b ist zu sehen, wie die Viskosität des Reaktionsgemischs bei jeder Styrolzugabe sinkt. Dabei musste stets vermieden werden, die Viskositätsgrenze η_{max} zu überschreiten. Bis zum Umsatz $p = 4.4$ trat keine Vernetzung ein. Schließlich wurde IS-Struktur in Abb. 5.21 erreicht.

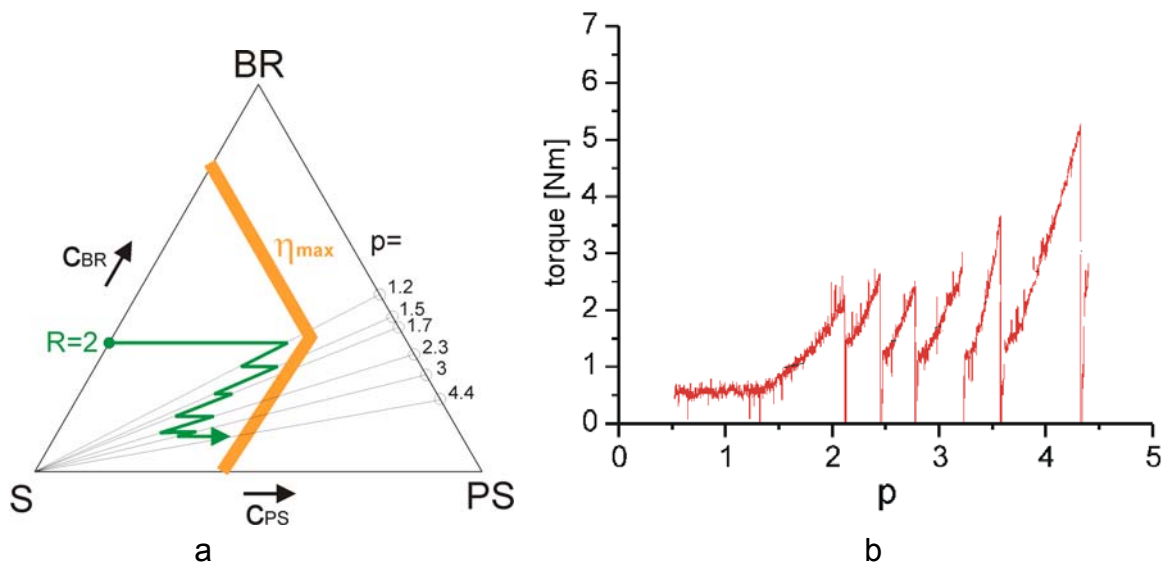
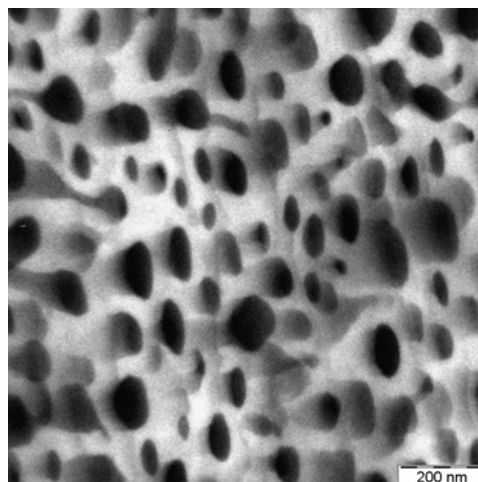


Abb. 5.20. TP177, Stufenverfahren: (a) Pfad der Polymerisation, (b) Gang der Viskosität mit dem Umsatz p

Abb. 5.21.

TP177: Morphologie bei $p = 4.4$



5.3 Kurze BR-Ketten

Nun wurde mit kürzeren BR-Ketten gearbeitet. Das niedrige Verhältnis $R = 4$ wurde beibehalten, in der Erwartung, dass kürzere BR-Ketten weniger leicht vernetzen. Die Ansätze werden in Abb. 5.22 vorgestellt.

TP183 mit BR60T, TP205 mit BR45T:

MBR [kg/mol]: 61 (TP183), 46 (TP205),

$R = 4$, $\mu = 0.1$ Gew%, $T = 80$ °C, $Kontir = 1.5/h$,

$M_wPS = 200$ kg/mol, $p_{max} = 3.2$

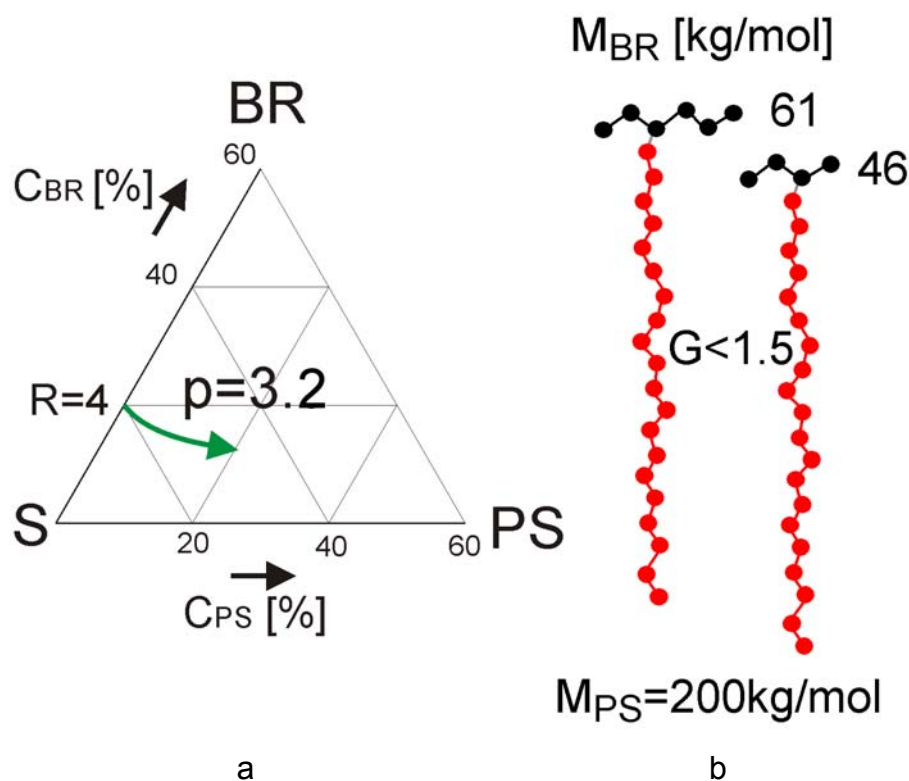


Abb. 5.22. TP183: (a) Pfad der Polymerisation, (b) Struktur des Copolymers BRgPS

Auch bei diesen Versuchen wurde festgestellt, dass die Vernetzung schon im Frühstadium einsetzte. Aus den folgenden Abbildungen wird jedoch immerhin die Erkenntnis gewonnen, welche Effekte mit der Kettenverkürzung einhergingen: Das Homopolymer hBR verschwand langsamer, die Pfropfastzahl G stieg langsamer (Abb. 5.23). Die kurzen BR-Ketten sorgten aber dennoch für zufriedenstellende Nanostrukturen (Abb. 5.24).

Angesichts des Vernetzungsproblems wurden Versuche mit geringen Ansatzverhältnissen R aufgegeben.

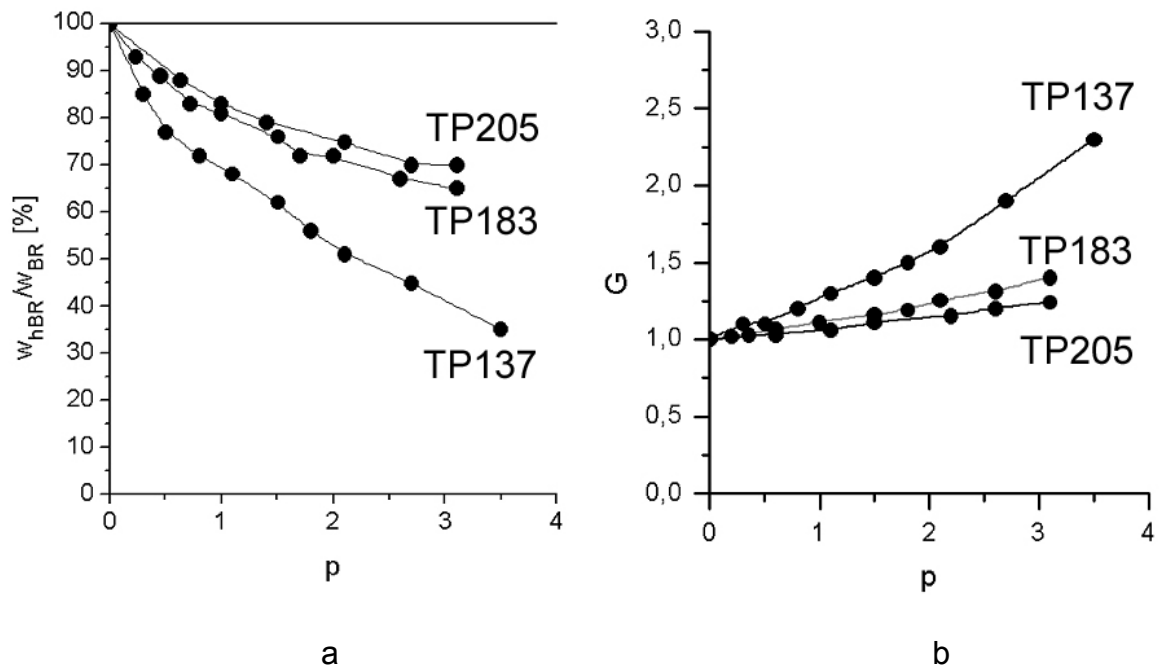


Abb. 5.23. Versuche TP205, TP183 und TP 137:

(a) relative Anteile hBR und hPS,

(b) Pfropfastzahl G

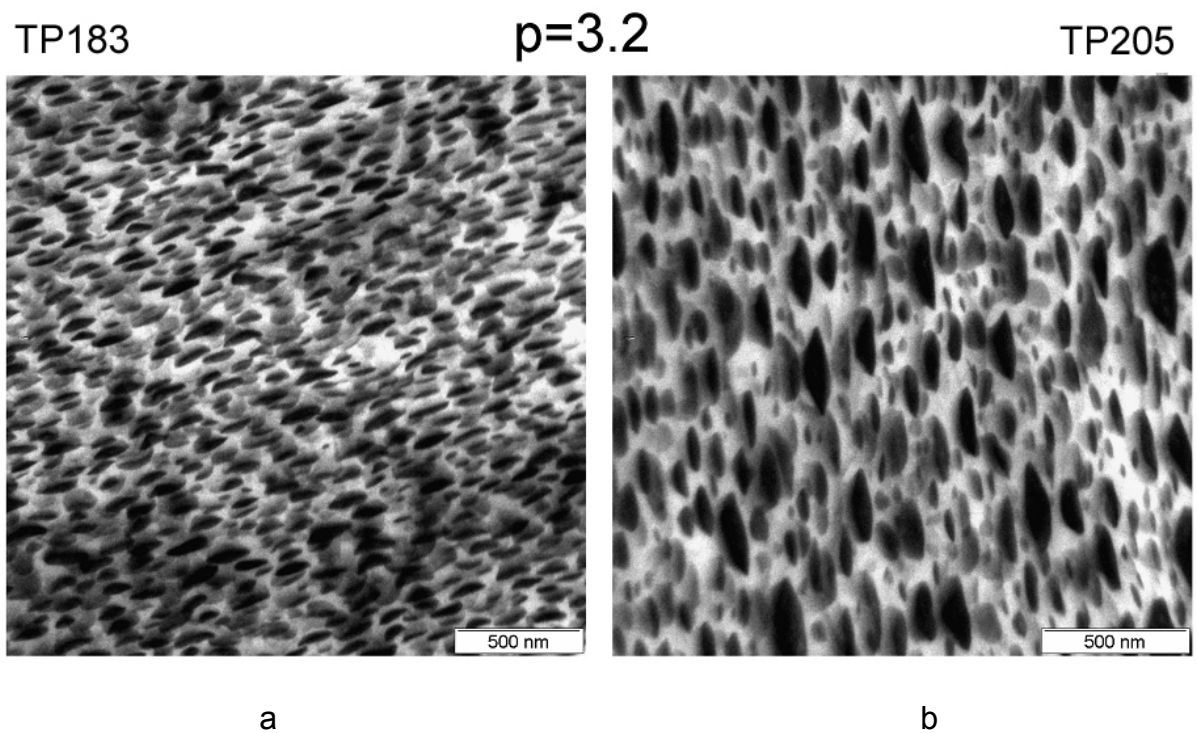


Abb. 5.24. Vergleich von Mizellstrukturen mit $p=3.2$ bei

(a) TP183 (b) TP205

Schließlich wurde noch geprüft, ob man auch ein extrem kurzkettiges BR-Oligomer (Lithen, BASF, $M_{BR} = 11 \text{ kg/mol}$) pfpfen kann. In Abb. 5.25 wird die GPC-Serie eines Gemischs dieses Oligomers mit dem langkettigen BR100T gezeigt. Offensichtlich wird nur das Polymer bepfropft. Das Oligomer dagegen gar nicht. Dies steht im Einklang mit der Pfpfstatistik Gl. 2.35.

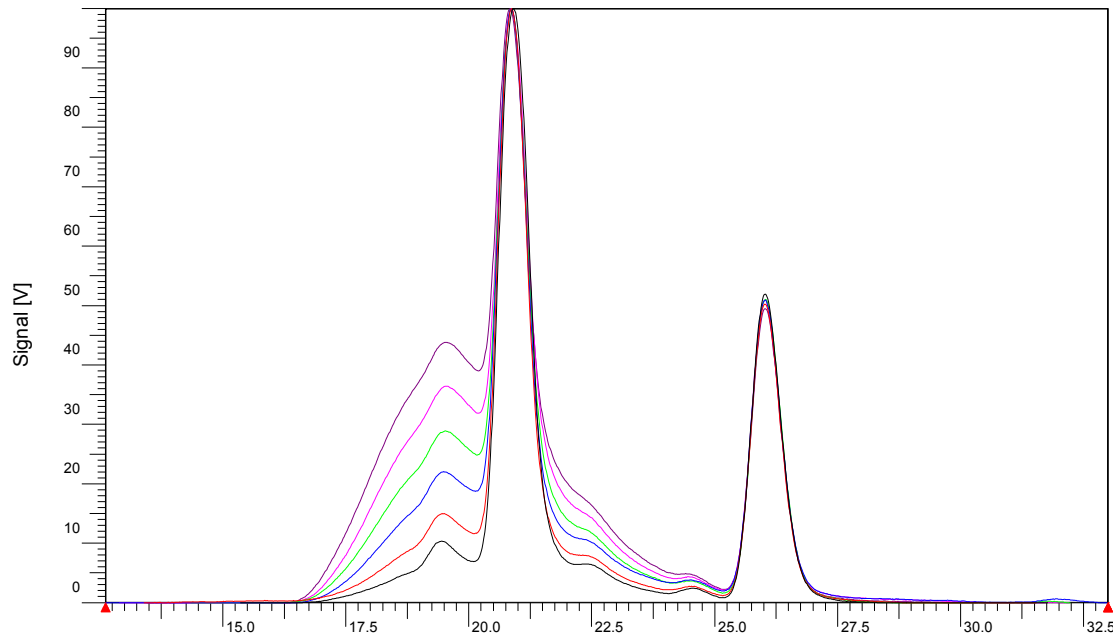


Abb. 5.25. GPC-RI-Kurvenserie eines Ansatzes mit BR100T und BR10T (Lithen), auf BR10T normiert

6 Thermodynamik

In diesem Kapitel wird der Unterschied von IS- und TD-Strukturen diskutiert. In Kap. 1.5 wurde demonstriert, wie massiv die IS-Strukturen, die sich in den Gemischen von Ppropfcopolymerisationen bilden, vom Gleichgewicht abweichen können. Dort wurde gezeigt, dass die für HIPS so wichtigen Salamidomänen nur *in situ* in gerührten Reaktoren entstehen können, weit ab vom Gleichgewicht. Deshalb stellte sich die Frage, ob auch die überwiegend mizellaren IS-Strukturen in Kap. 5 stark vom Gleichgewicht abweichen. Im Folgenden wird gezeigt, dass die Effekte weniger spektakulär sind. Zudem wird vorgeführt werden, wie sich die Strukturen der Produkte nochmals verändern, wenn das Homopolymer hBR aus ihnen extrahiert wird.

6.1 TD-Filme

Die Größe a der BR-Mizellen skaliert nach Gl. 2.42 mit der Molmasse M_{BR} und dem Homopolymeranteil w_{hBR} . Die IS-Strukturen in Abb. 5.11 bestätigen dies recht gut, aber nicht perfekt. In Abb. 6.1-6.3 werden die IS- mit den zugehörigen TD-Strukturen verglichen. Durchweg ist festzustellen, dass die Mizellen in den TD- deutlich feiner sind als in den IS-Strukturen. Der Effekt ist bei den Produkten mit kurzen BR-Ketten in Abb. 6.3 besonders auffällig.

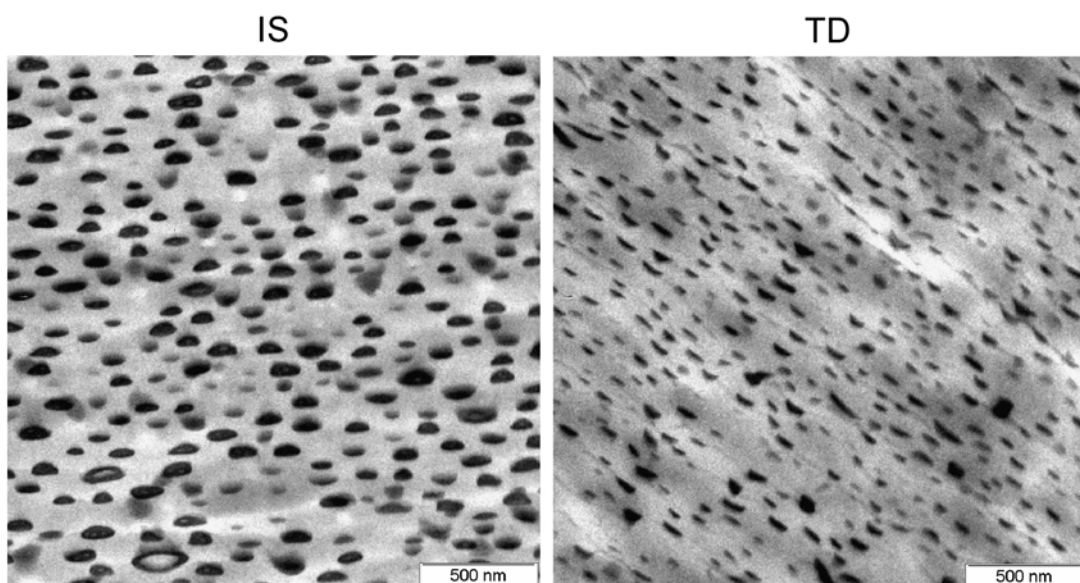


Abb. 6.1. TP096: Vergleich der IS- und TD-Struktur beim Umsatz $p = 5.5$

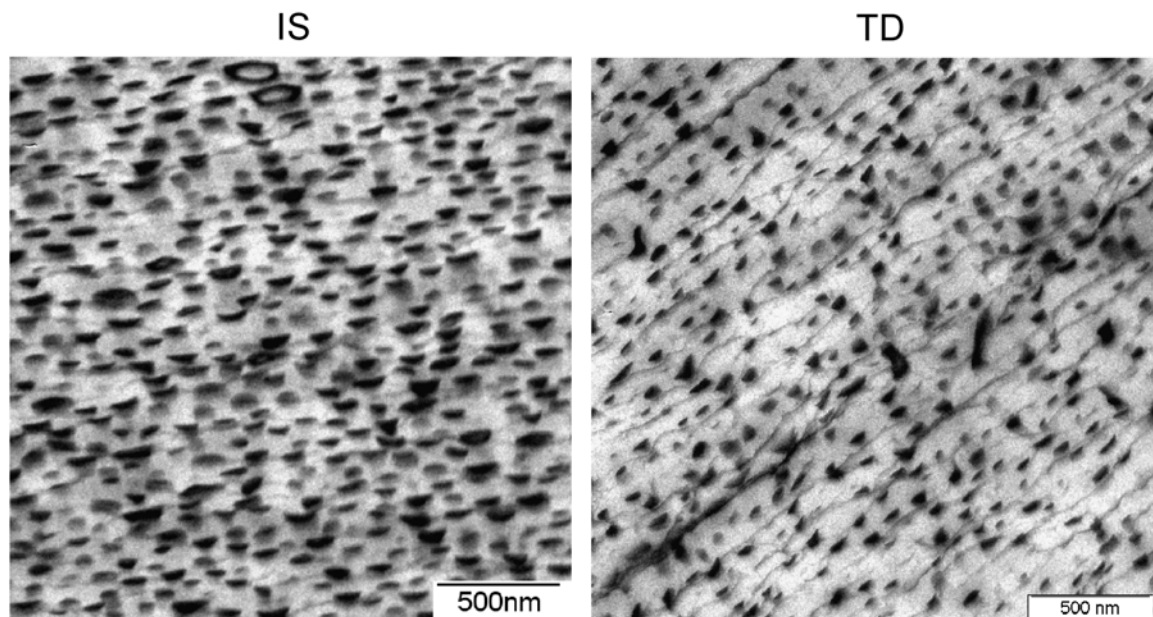
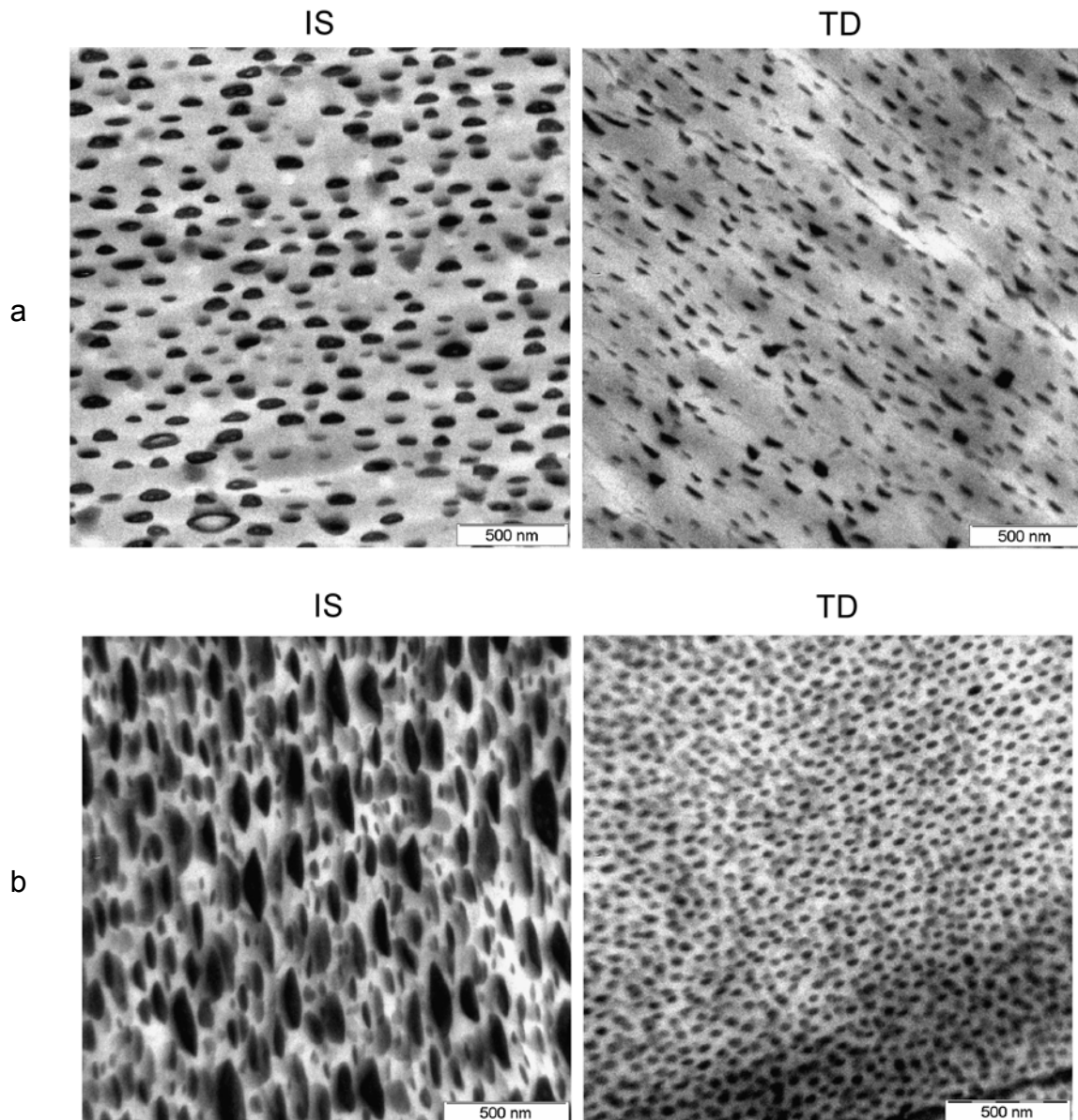


Abb. 6.2. TP114: Vergleich der IS- und TD-Struktur beim Umsatz $p = 4.3$

In Abb. 6.4 sind die Werte für die Mizellgröße a in IS- (Abb. 6.4a) und TD-Strukturen (Abb. 6.4b) als Funktion des relativen Anteils des Homopolymers hBR aufgetragen. Unterschieden wird zwischen Ansätzen mit einem langkettigen BR ($M = 105$ kg/mol, Abb. 6.1 und Abb. 6.2) und einem kurzkettigen ($M = 46$ oder 61 kg/mol, Abb. 6.3). Verschiedene Grenzen sind angedeutet: der Übergang von Nano- zu Mikrostrukturen, der Optimalbereich mit $a = d$ und der angestrebte, vom Modell geforderte Idealbereich der Nanostrukturen (mit $a = D_{\text{crit}}$). Der hBR-Gehalt wurde aus folgendem Grund als Abszisse gewählt:

Die BR-Mizellen enthalten bepfropfte gBR- und freie hBR-Ketten. Von diesen befinden sich die gBR-Ketten zwangsweise an den Oberflächen der Mizellen, die hBR-Ketten aber nicht, weshalb sie sich beliebiger anordnen können. Deshalb sollte die mizellare Struktur wesentlich vom Anteil des Homopolymers hBR abhängen. Der Umsatz p läuft in Abb. 6.4 von rechts nach links.



*Abb. 6.3. Vergleich der IS- und TD-Struktur beim Umsatz $p = 3.2$:
(a) TP183, (b) TP205*

Der Einfluss des hBR-Anteils bestätigte sich in Abb. 6.4 tatsächlich: Am Nullpunkt, also bei $p \rightarrow \infty$, wo das Produkt kein hBR enthält, sind die IS- und TD-Strukturen gleich. Die Mizellen mit langen BR-Ketten sind ungefähr $a \cong 70$ nm groß und die Mizellen mit kurzen BR-Ketten ungefähr $a \cong 45$ nm. Bei kleinen Umsätzen aber, wo die Produkte noch merklich hBR enthalten, sind die IS-Mizellen viel größer als die TD-Mizellen. Dies deutet auf übermäßige Aggregation in diesen IS-Mizellen hin.

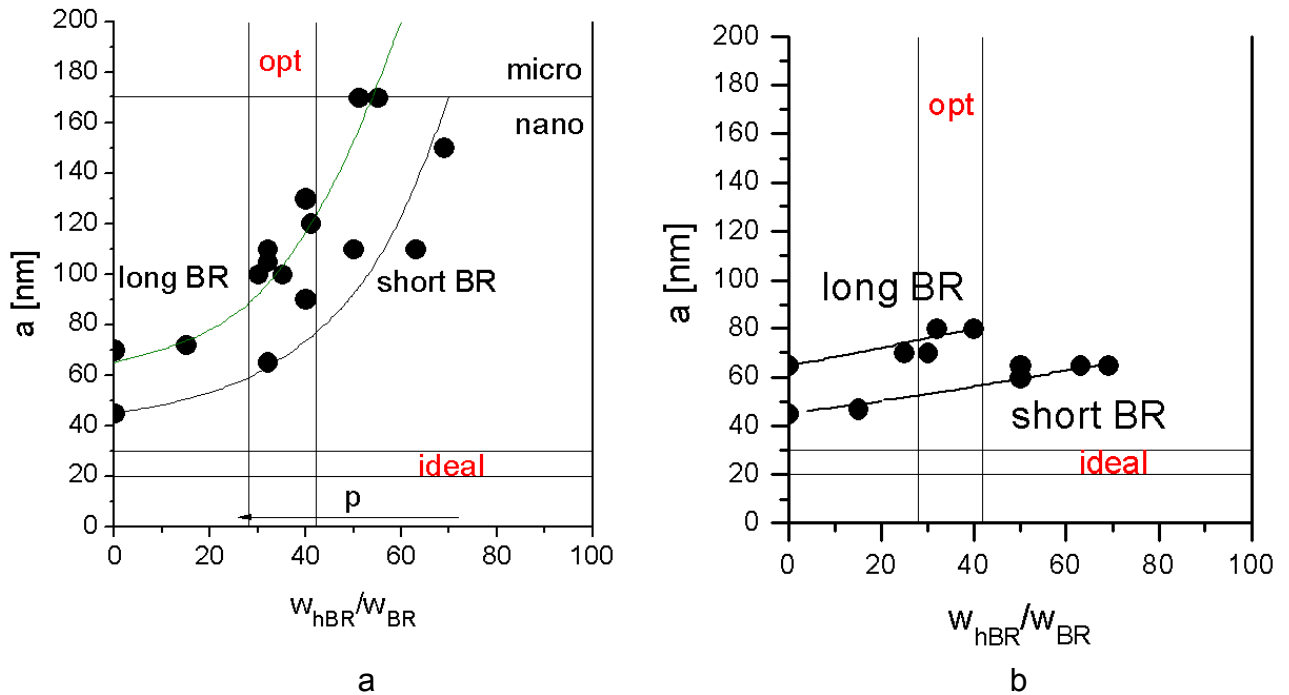
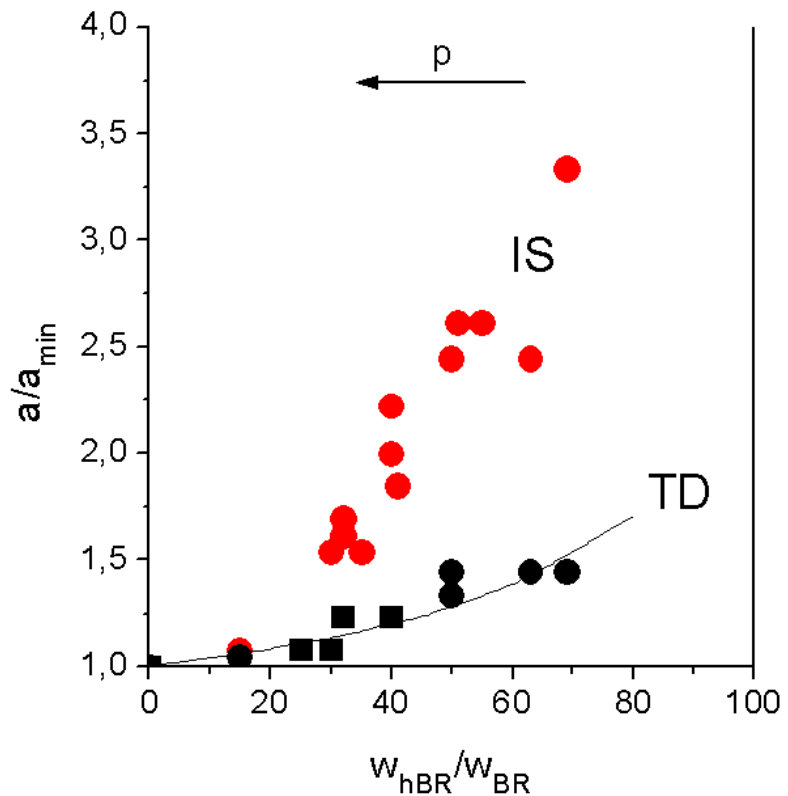


Abb. 6.4. Durchmesser a als Funktion des relativen hBR-Anteils in den Mizellen:
 (a) IS-, (b) TD-Strukturen, beide für Produkte mit langen oder kurzen BR-Ketten, mit
 Angabe der Zone, die sich in Kap. 5 als Optimum herausgestellt hatten (opt, $a = d$)
 und der Zone, die das Modell der präkavitierten Thermoplaste fordert (ideal)

Abb. 6.5.
 Mizelldurchmesser
 aus Abb. 6.4,
 normiert auf den
 Minimalwert,
 Kurve nach Gl. 6.1



Die jeweils auf den Mindestwert a_{\min} ($p \rightarrow \infty$) bezogenen Werte für die Mizellgröße a liefern das Diagramm in Abb. 6.5, das die Daten der Systeme in Abb. 6.4 vereinigt. Wenn alle Zwischenprodukte die gleiche Mizelldichte enthalten und sich nur im Füllgrad der Mizellen mit hBR unterscheiden, hängt die Mizellgröße wie folgt vom hBR-Anteil ab:

$$\frac{a}{a_{\min}} = \left(1 - \frac{w_{hBR}}{w_{BR}} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (6.1)$$

Das trifft in Abb. 6.5 auf die TD-, aber nicht annähernd auf die IS-Mizellen zu, die viel zu groß sind.

Ein Blick auf die Mechanismen, nach denen die Mizellen in den beiden Präparaten entstehen, macht diesen Unterschied verständlich (Abb. 6.6):

- *TD-Mizellen stammen von einzelnen Ketten ab (bottom-up process)*: Beim Filmgießen aus homogener Lösung findet beim Trocknen eine Nanophasenseparation statt, bei der die einzelnen Ketten in der günstigst möglichen Form zu Mizellen zusammenfinden. Daraus resultieren Mizellen wie in Abb. 6.6a mit einer Monolage der Copolymerketten außen und Homopolymerketten innen.
- *IS-Mizellen stammen von größeren Phasen ab (top-down process)*: Im zweiphasigen Gemisch im Reaktor liegen im Frühstadium der Polymerisation grobe BR-Domänen vor, die dann im Verlauf der Polymerisation und Pfropfung, wie Abb. 5.6 bewies, immer mehr zerschert werden. Diese Miniaturisierung wird vom Rührer bewirkt, wie schon in Abb. 1.39 demonstriert wurde. Die Scherkraft greift an den Domänen aber desto ineffizienter an, je kleiner diese werden. Deshalb bleibt die Zerschierung von nanoskopischen Mizellen unvollständig mit der Folge, dass die Mizellen nicht ganz auf ihre TD-Sollgröße schrumpfen. In Abb. 6.6b ist eine entsprechend zu große, metastabile Mizelle mit einer Doppellage des Pfropfcopolymeren gezeichnet.

Die TD-Mizellen stammen also aus einem Aufbau-, die IS-Mizellen aber aus einem Abbau-Prozess.

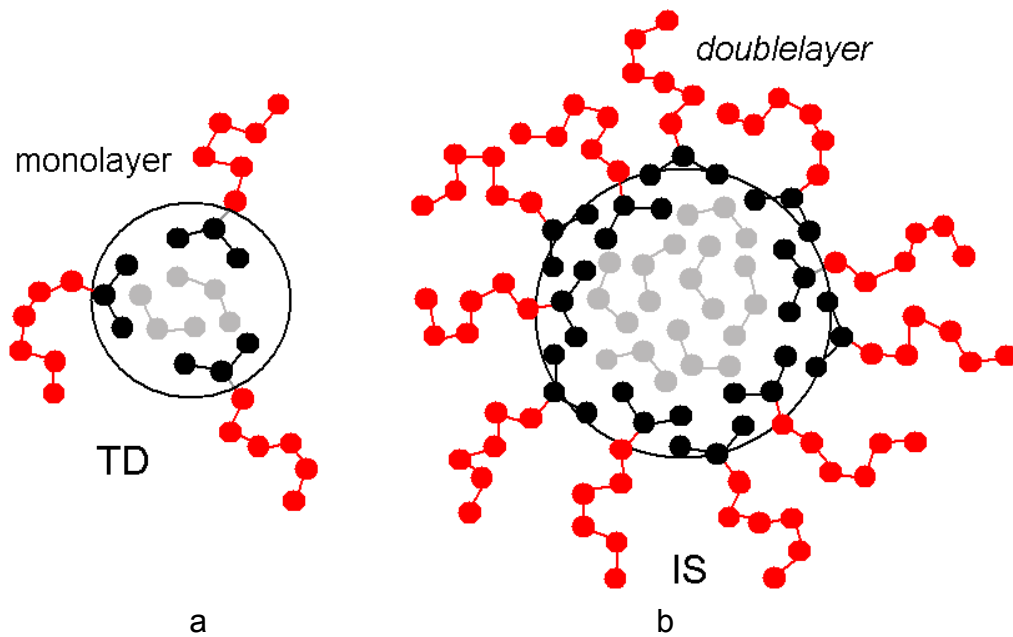


Abb. 6.6. Modell der Mizellen: (a) TD, (b) IS

Die zentrale Frage dieser Arbeit betraf allerdings nicht die Mizellgröße a , sondern den Mizellabstand d . In Kap. 5 stellte sich jedoch heraus, dass das erreichbare Optimum bei $a = d$ liegt. Insofern gilt Abb. 6.4 im Optimalbereich auch für den Abstand d .

Den günstigsten Fall stellt die TD-Struktur in Abb. 6.3b dar. In ihr liegen besonders kleine Mizellen besonders dicht beieinander. Die Vergrößerung in Abb. 6.7 verdeutlicht aber, dass auch diese Mizellen immer noch auf Abständen $40 < d < 70$ nm liegen, also nicht so dicht, wie das Modell der präkavitierten Thermoplaste vorschreibt ($20 < d < 30$ nm).

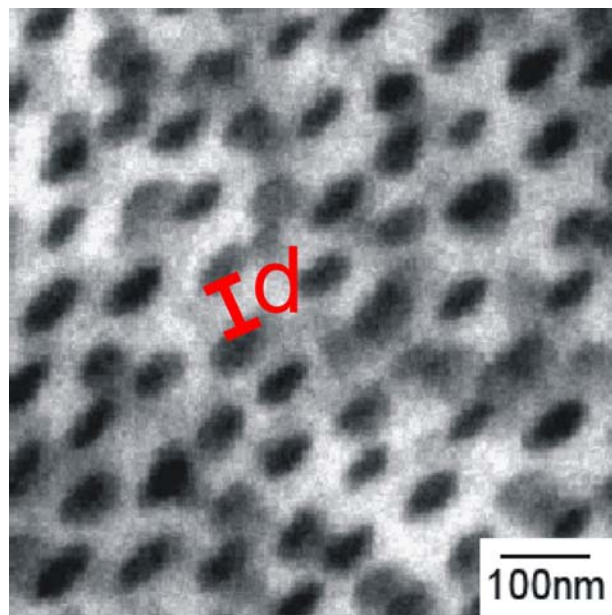


Abb. 6.7.
Vergrößerung der
Struktur des TD-Films
in Abb. 6.3b

Offenbar verhindern zwei Effekte noch kleinere Mizellen und Mizellabstände. Beide haben mit den Anteilen an Homopolymeren in den Pfropfgemischen zu tun:

- Der erste Effekt ist die Vernetzungsanfälligkeit des BR. Ihretwegen muss im Ansatz mit hohem Styrolüberschuss bei $R > 4$ gearbeitet werden. Dies begrenzt die Pfropfung und erhöht den hPS-Anteil.
- Der zweite Effekt betrifft die Selektivität ξ des Initiators. Wäre diese höher (Gl 2.9), so dass die Pfropfung intrinsisch bevorzugt wäre, ließen sich die hBR- und hPS-Homopolymeranteile verringern. Hierfür würden aber Initiatoren mit Selektivitäten $\xi > 10$ benötigt, die bisher nicht bekannt sind.

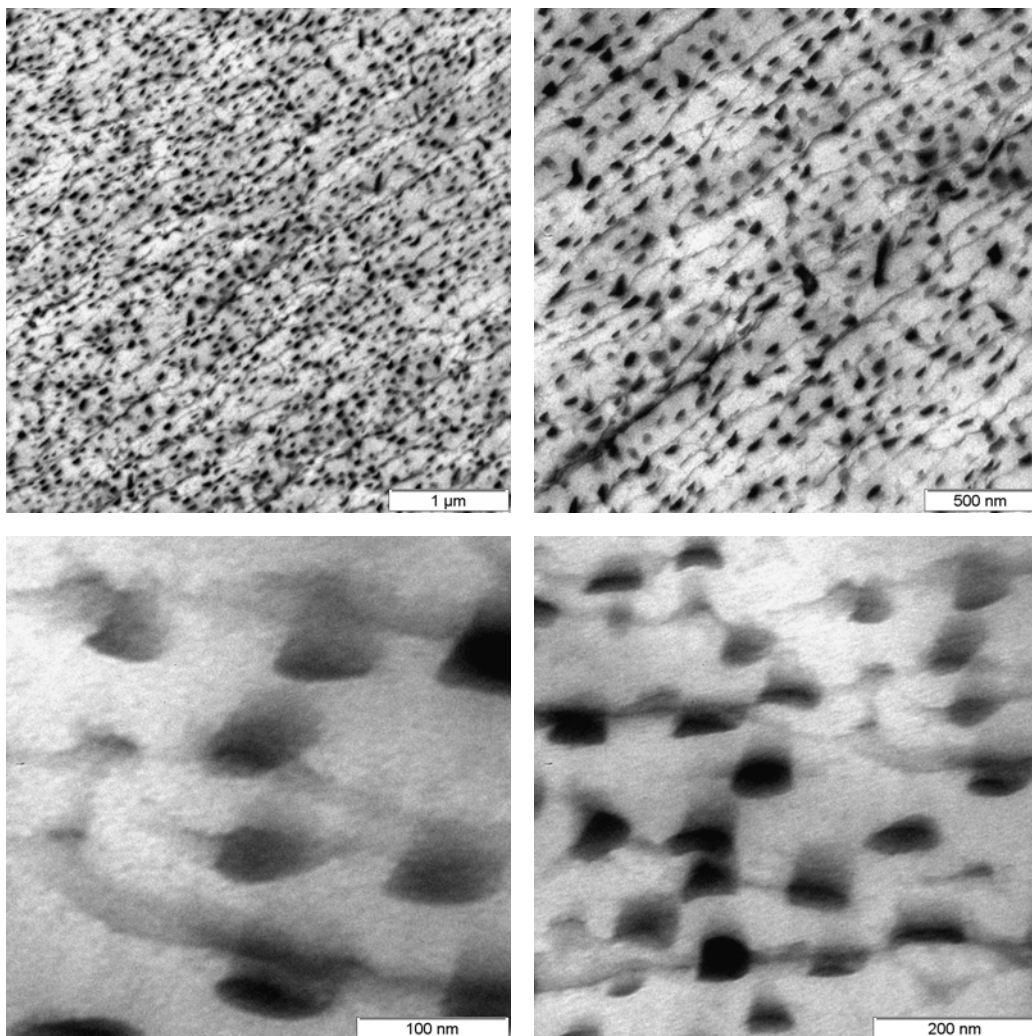
Diese Anteile der Homopolymeren in Pfropfcopolymergemischen sind also das Haupthindernis, dessentwegen man die Mizellen nicht beliebig klein gestalten kann. Bei Blockcopolymeren wie Styrolux[®] tritt dieses Problem nicht auf, weil sie ohne Homopolymeranteile präpariert werden können. Die Blockcopolymere erreichen deshalb mühelos feinere Nanostrukturen als die Pfropfcopolymeren (Kap. 1.4). Sie sind aber eben teurer.

Im nächsten Abschnitt wird der Frage nachgegangen, wie klein die Mizellen denn bestenfalls werden können.

6.2 Extrakte

Aus den Produkten wurde das Homopolymer hBR mit n-Hexan gemäß Abb. 3.12 extrahiert, um im Raffinat zu reinen Mizellen zu gelagen, die nur aus gepropften gBR-Ketten aufgebaut sind.

In Abb. 6.8 wird die TD-Struktur des Films TP114 aus Abb. 6.2 wiederholt, diesmal mit Vergrößerungen. Der Film weist eine Struktur aus $a = 50$ nm großen Mizellen auf, die ungefähr zu einem Drittel aus hBR bestehen (Abb. 5.14). Nachdem dieses entfernt wurde, entstanden TD-Filme mit der Nanostruktur in Abb. 6.9. Diese Strukturen waren eine Überraschung.



*Abb. 6.8. Mizellstruktur des Films TD TP114 aus Abb. 6.2
in verschiedenen Vergrößerungen (Größenbalken: 1µm, 500nm, 100nm, 200nm).
Film aus Toluol.*

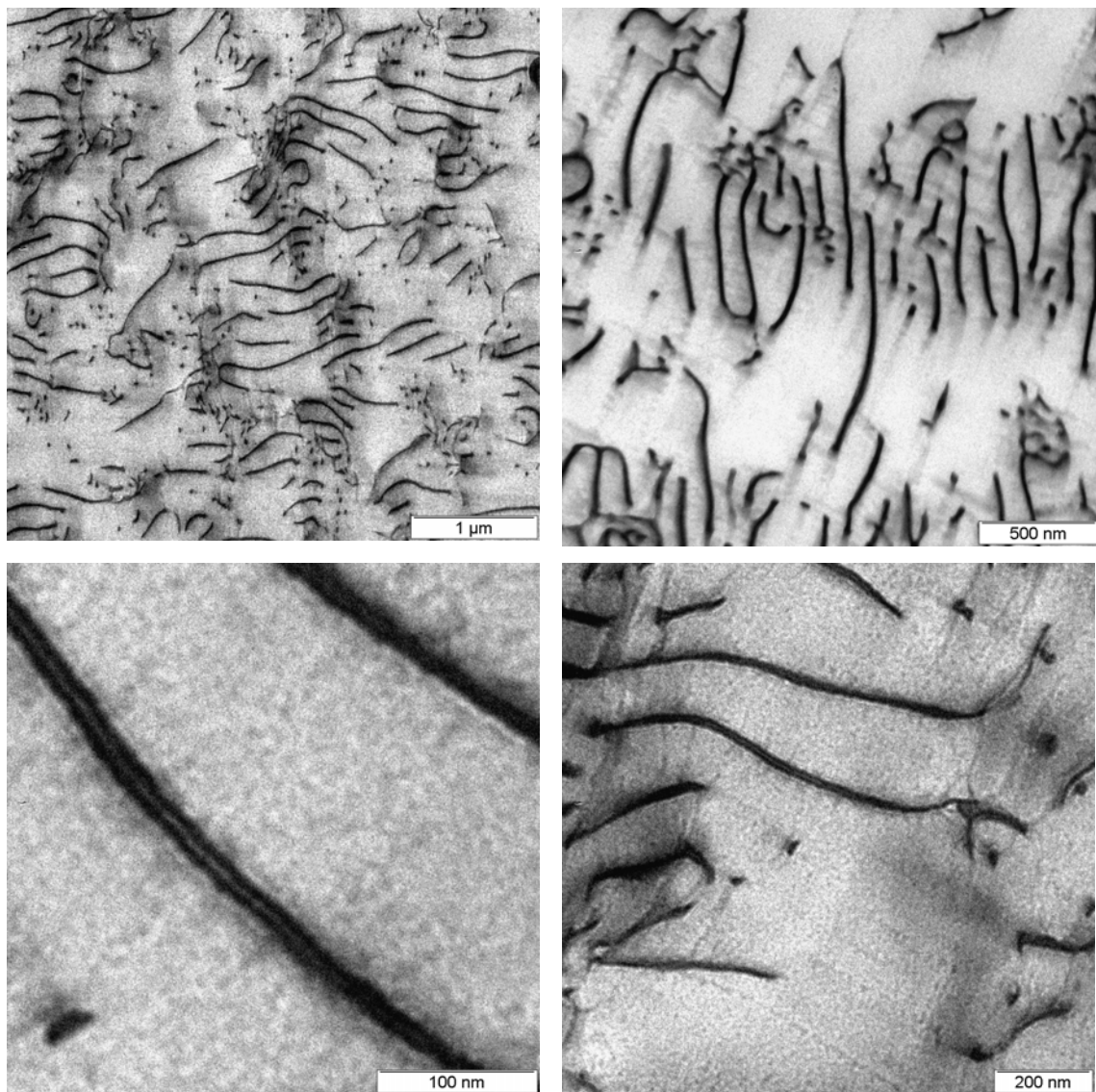


Abb. 6.9. Struktur aus Abb. 6.8 nach Extraktion des hBR in verschiedenen Vergrößerungen (Größenbalken: 1µm, 500nm, 100nm, 200nm). Film aus Toluol.

Die Mizellen verkleinerten sich durch die Extraktion des hBR auf Wunschgröße von 20-30 nm. Sie blieben dabei aber nicht sphärisch, sondern streckten sich: In Abb. 6.9 sind überwiegend Linien zu sehen und daneben einige Punkte. Dies sind die Kennzeichen von zylindrischen Nanophasen. Die originalen Kugelmizellen verwandelten sich somit in Zylindermizellen (Abb. 6.10). Dieses seltsame Phänomen ist bisher meines Wissens in der Literatur nicht beschrieben. Mit seinen kurzen BR- und langen PS-Ketten hätte gerade das hBR-freie Copolymer BRgPS die Kugelgestalt vorziehen sollen. Zur Zeit gibt es zu diesem Kugel-Zylinder-Übergang keine Interpretation. Vernetzung scheidet als Grund aus: Vernetzte Mizellen hätten erst gar nicht extrahiert werden können. Dieser Punkt wird aktuell noch erforscht.

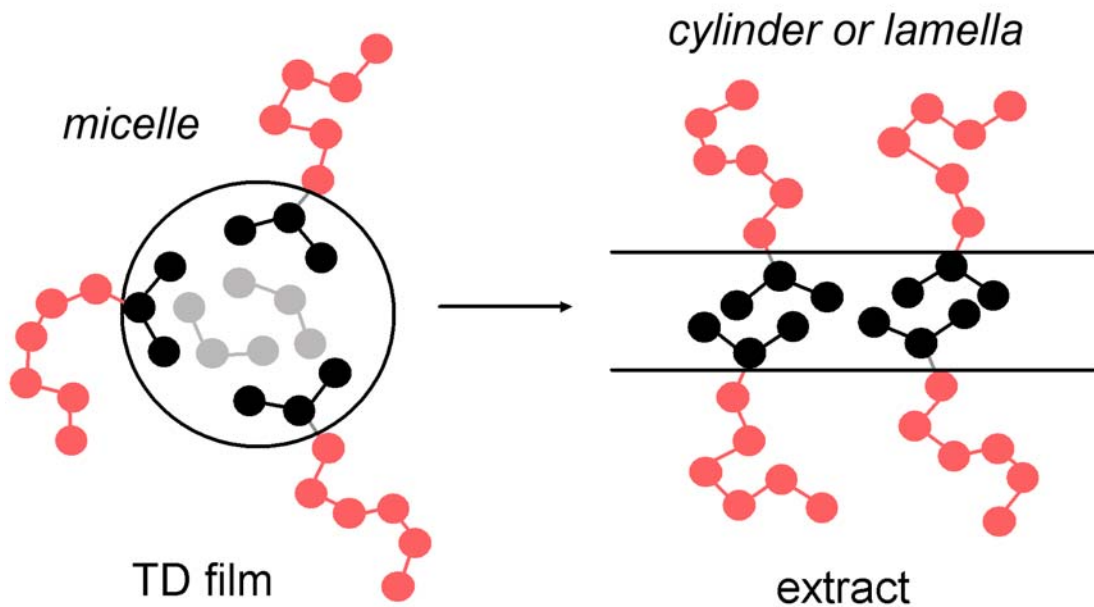


Abb. 6.10. Übergang von Kugel- zu Zylindermizellen nach der hBR-Extraktion

Der Effekt war aber reproduzierbar. Die Filme in Abb. 6.11 stammen vom gleichen hBR-freien Raffinat ab wie in Abb. 6.9, diesmal wurde der TD-Film aus THF gegossen. Man sieht wieder verlängerte zylindrische Phasen.

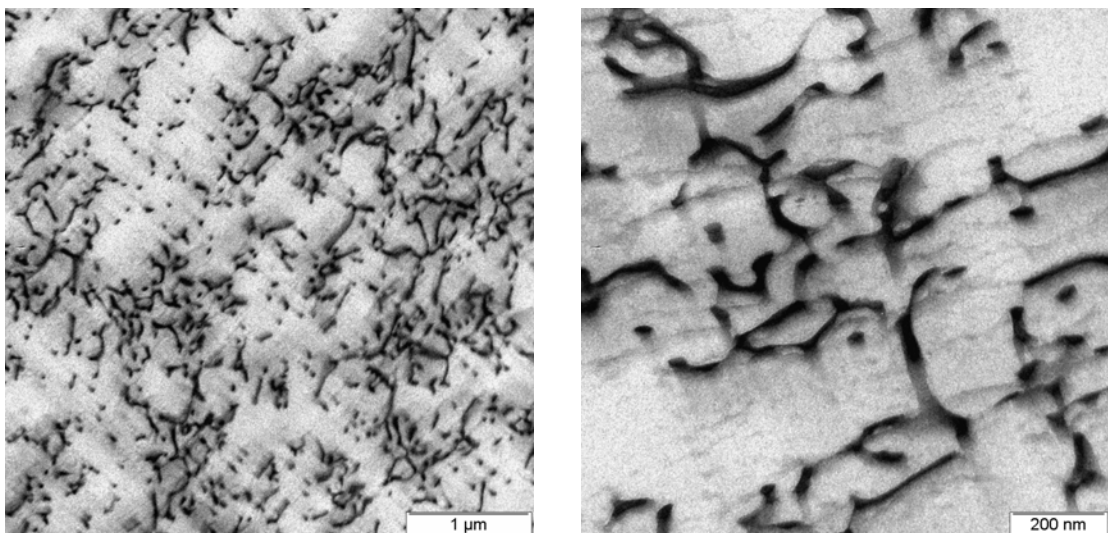


Abb. 6.11. Struktur aus Abb. 6.8 nach Extraktion des hBR (Film aus THF)

Schwächer, aber immer noch eindeutig, tritt der Formübergang in Abb. 6.12 auf, in Filmen aus Pfropfprodukten mit kürzeren BR-Ketten.

In Abb. 6.13, die vom gleichen Präparat abstammt, jedoch eine unvollständige hBR Extraktion darstellt, ist besonders einfach abzulesen, dass es sich tatsächlich um

Zylinderphasen handelt. Die Punkte stammen von quer durchgeschnittenen Zylindern, die lange Linie von einem zufällig längsgeschnittenen Zylinder.

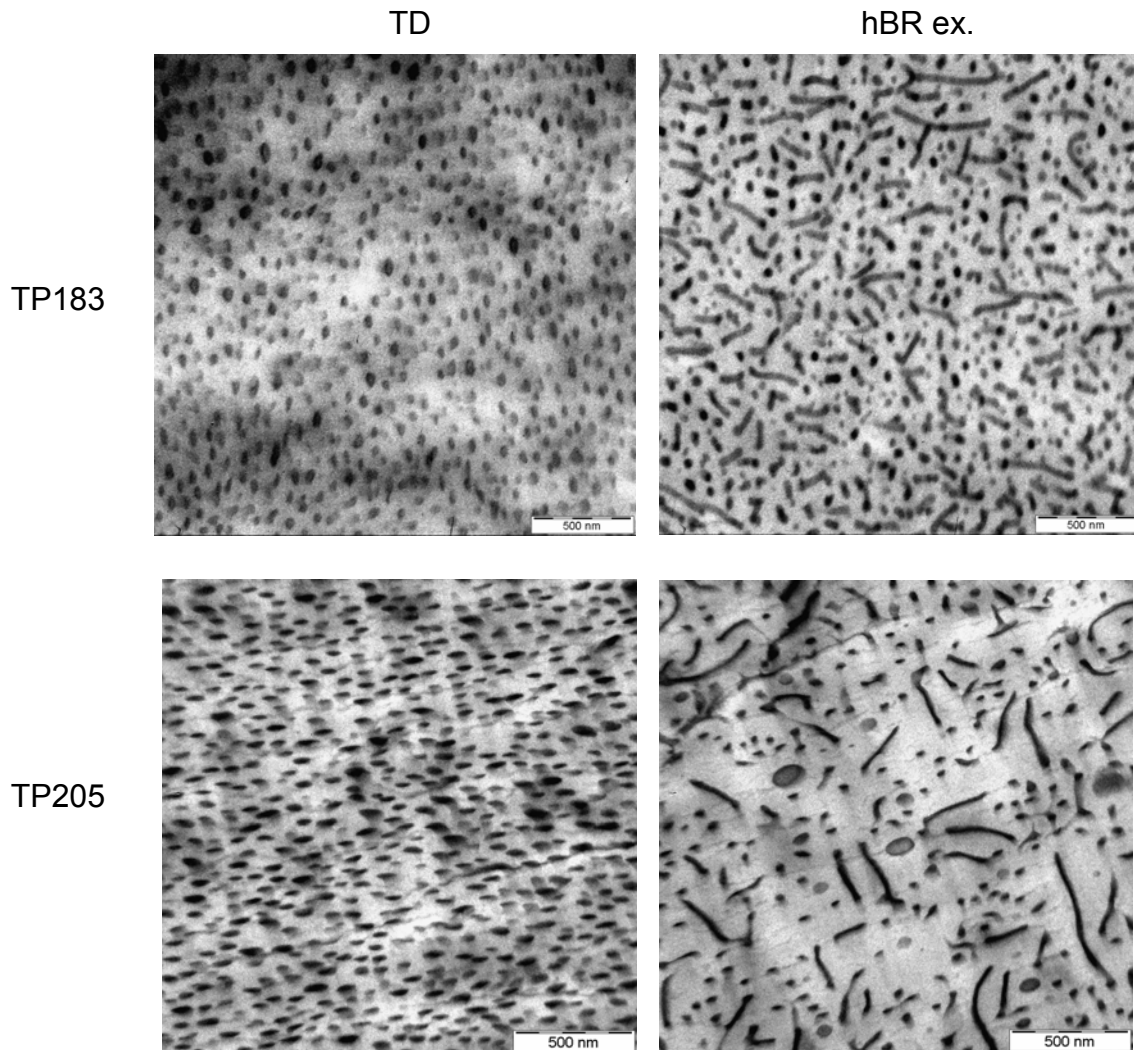


Abb. 6.12. Kugel-Zylinderübergang nach der hBR-Extraktion bei den Produkten TP183 und TP205

Abb. 6.13.

*Zylindermizellen:
als Punkte, wenn sie quer-,
und als Linie, wenn sie längs-
geschnitten sind*

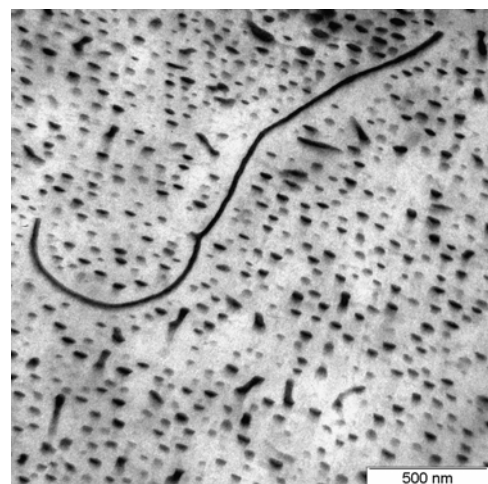


Abb 6.14 zeigt den Übergang der Pfropfprodukte mit kürzeren BR-Ketten von der IS-Phase (Abb 6.14a), hin zur TD-Phase (Abb 6.14b). Ein unvollständiges Entfernen des hBR dünnt die BR-Phasen nur aus, ohne daß sie ihre Größe verändern (Abb. 6.14c+d). In diesem hBR-armen Zustand zeichnen sich schon ansatzweise Morphologieänderungen ab. Zum einen bilden sich schon vereinzelt hBR-arme Zylinderdomänen (Abb 6.14c), zum anderen große, hBR-reiche BR-Domänen (Abb. 6.14d).

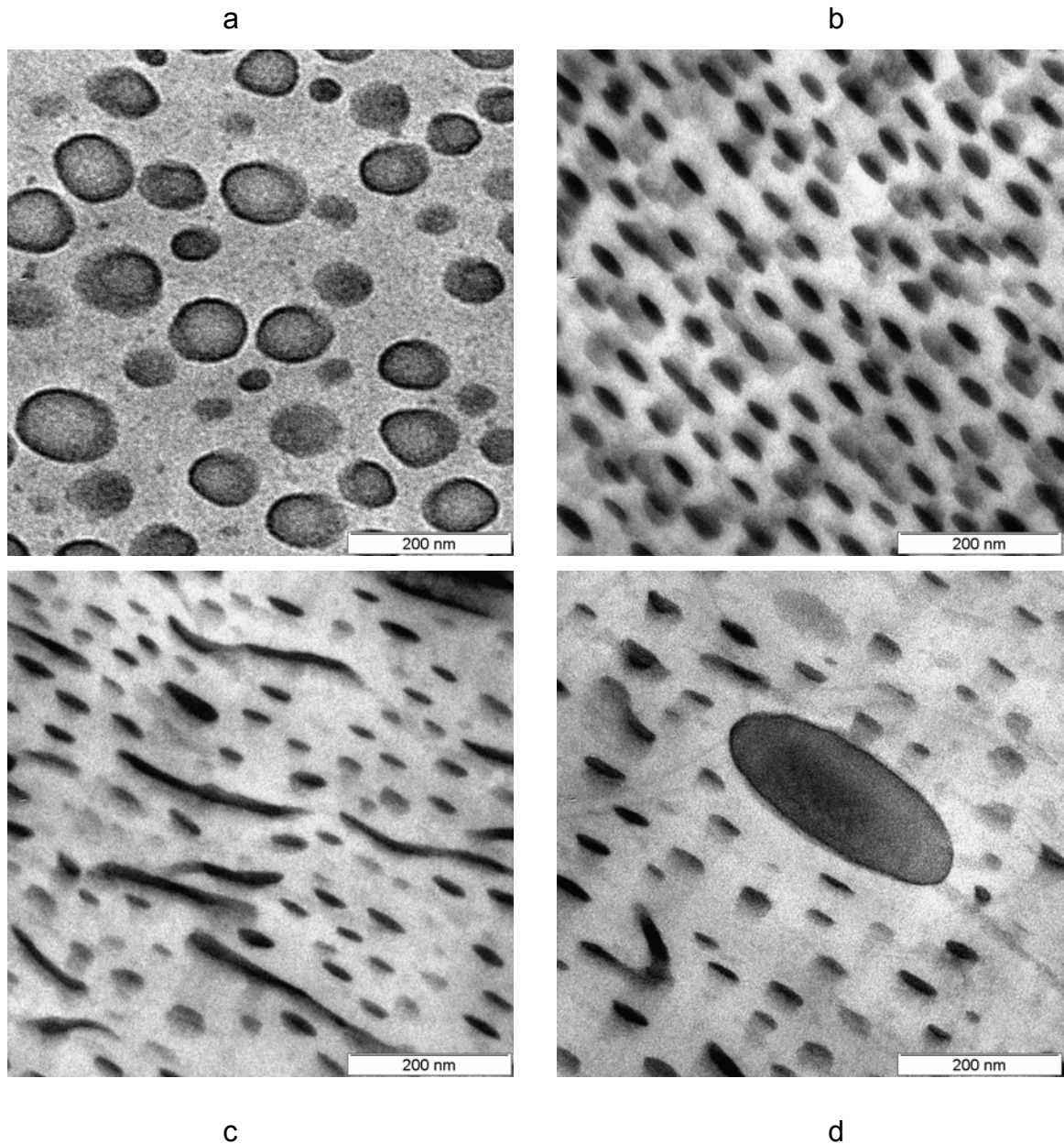


Abb. 6.14 Pfropfprodukt mit kürzerkettigem BR

(a) IS-Film, (b) TD-Film,

hBR-arme TD-Filme mit BR-Mizellen

(c) Zylinderdomänen aus BR, (d) vereinzelt riesige BR-Domäne

Bei den Extrakten liegt das Optimum der Strukturverfeinerung nicht wie bei den Filmen bei $a = d$. Die Zylindermizellen sind zwar so winzig wie gewünscht, 20-30 nm dick, aber ihre Abstände d sind größer. Da die hBR-Extraktion nichts an der PS-Matrixphase ändert, bleiben die Abstände $d \cong 100$ nm zu groß.

6.3 Transparenz

Die TD-Filme waren teilweise lichtdurchlässig (Abb. 6.15a), während die Filme der Extrakte Transparenz zeigten (Abb. 6.15b). Dieser Unterschied erklärt sich durch die feineren nanoskopischen Strukturen in den Extrakt-Filmen.

a

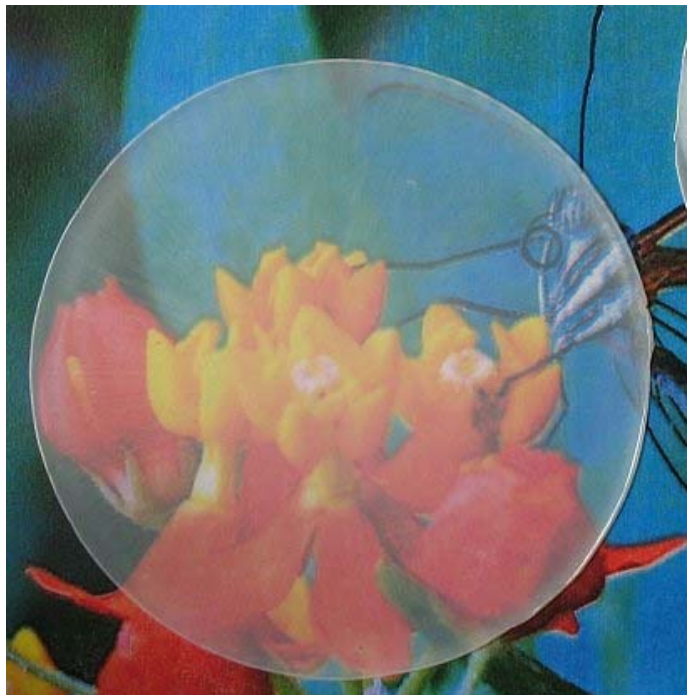


Abb. 6.15.

Transparenz von typischen

(a) TD-Filmen

(b) Extrakt-Filmen

b



7 Mechanik

Um die Mechanik der Pfropfprodukte zu prüfen, wurden Zugstäbe gespritzt (Kap. 3.3.2). Im Folgenden werden die Morphologien dieser Zugstäbe und die Zugdehnungskurven präsentiert. Schließlich wird der Frage nachgegangen, welcher Versagensmechanismus den Bruch der Zugstäbe auslöst.

7.1 Phasenstrukturen und Zugdehnungsverhalten

Die Prüfstäbe (Abb. 3.22b) hatten zwei Schmelzprozesse hinter sich, erstens die Extrusion und zweitens den Spritzguss. In beiden wurden die Pfropfprodukte starken Scherfeldern ausgesetzt. Deshalb war zu erwarten, dass sie verzerrte, gleichgewichtsferne Morphologien aufweisen würden, ähnlich wie die IS-Trockenproben, aber in verstärktem Maße. Dies bestätigte sich.

In Abb. 7.1 werden IS-Proben und Prüfstäbe aus Versuch TP096 einander gegenübergestellt, der in Kap. 5 die Hauptrolle spielte. Dort wurde der Umsatz $p = 5.5$ als Optimum und der Umsatz $p = 19$ als Extrem eines zu PS-haltigen Produkts erkannt. Die Morphologien in Abb. 7.1 ähneln einander erstaunlich, wenn man bedenkt, dass in der Schmelze viel stärkere Scherfelder wirken als im Synthesereaktor. Die Strukturen in den Prüfstäben sind von ähnlicher Größe wie die in den IS-Proben, eher etwas kleiner, und sie sind stärker anisotrop verzerrt.

Die Zugdehnungskurven in Abb. 7.2 bestätigen, dass beim Umsatz $p = 5.5$ tatsächlich ein Optimum getroffen wurde. Die Stäbe ließen sich enorm weit dehnen, viel weiter als beim HIPS, und das auf einem recht hohen Spannungsniveau. Die beiden anderen Kurven bei $p = 4.1$ und $p = 19$ bestätigen dieses Optimum. Bei $p = 4.1$ ist das Produkt noch zu BR-reich und deshalb zu weich, bei $p = 19$ ist es zu BR-arm und ebenso spröd wie PS selbst.

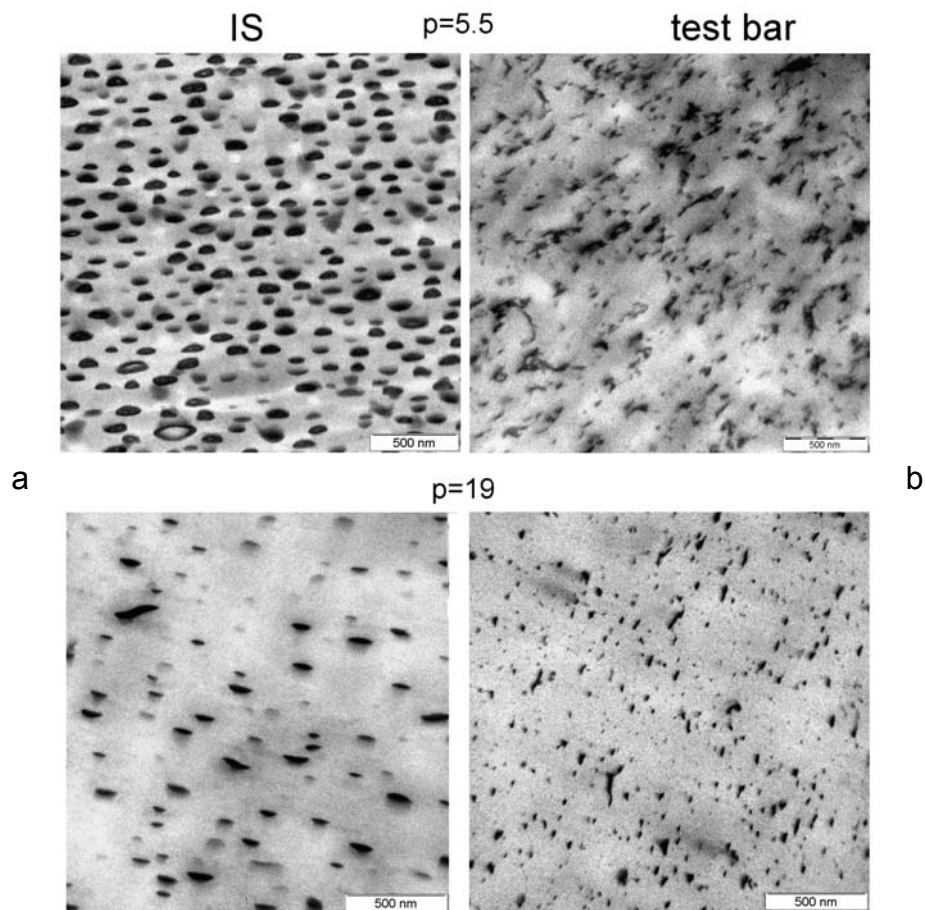
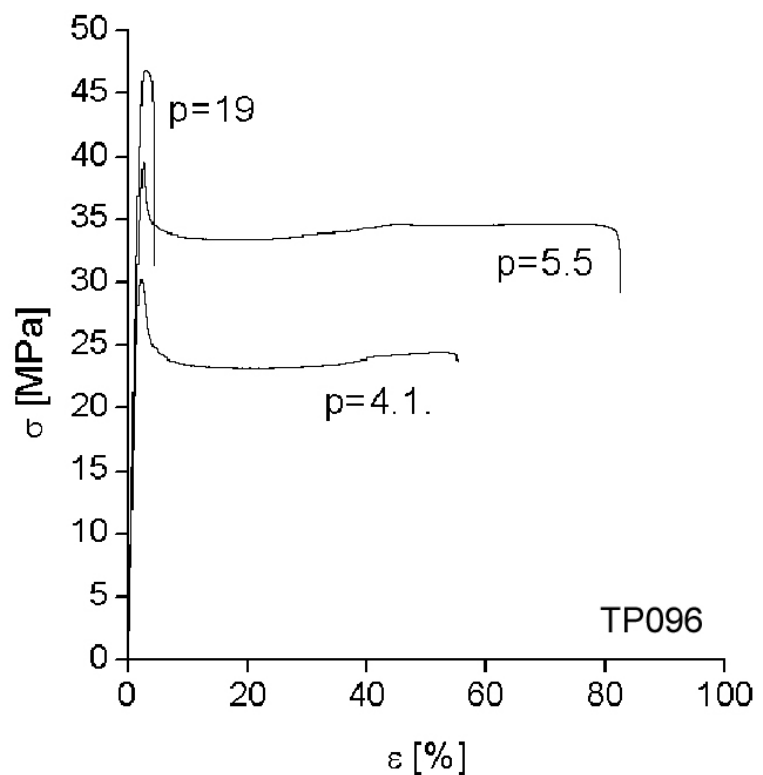


Abb. 7.1 Mizellstrukturen von Produkten TP096 bei den Umsätzen $p = 5.5$ und $p = 19$: (a) IS, (b) Prüfstab

Abb. 7.2.
Zugdehnungskurven
von Produkten TP096
bei den angegebenen
Umsätzen mit optimalen
Zugeigenschaften bei
 $p=5.5$



Der Prüfstab des ähnlichen Versuchs TP114 bestätigt diese Resultate. Im Prüfstab waren wieder zerrissene, lokal orientierte Nanostrukturen zu beobachten (Abb. 7.3). Der Prüfstab in Abb. 7.3 wurde auch in seiner hBR-freien Variante erstellt, indem das Homopolybutadien durch Extraktion mit n-Hexan (Abb. 3.12) entfernt wurde. In Abb. 7.4 ist die erhebliche Verfeinerung erkennbar, die die Extraktion auch in einem Prüfstab bewirkte. Der Kugel-Zylinder-Übergang, der in Kap. 6 diskutiert wurde, ist allerdings nicht merklich vorhanden.

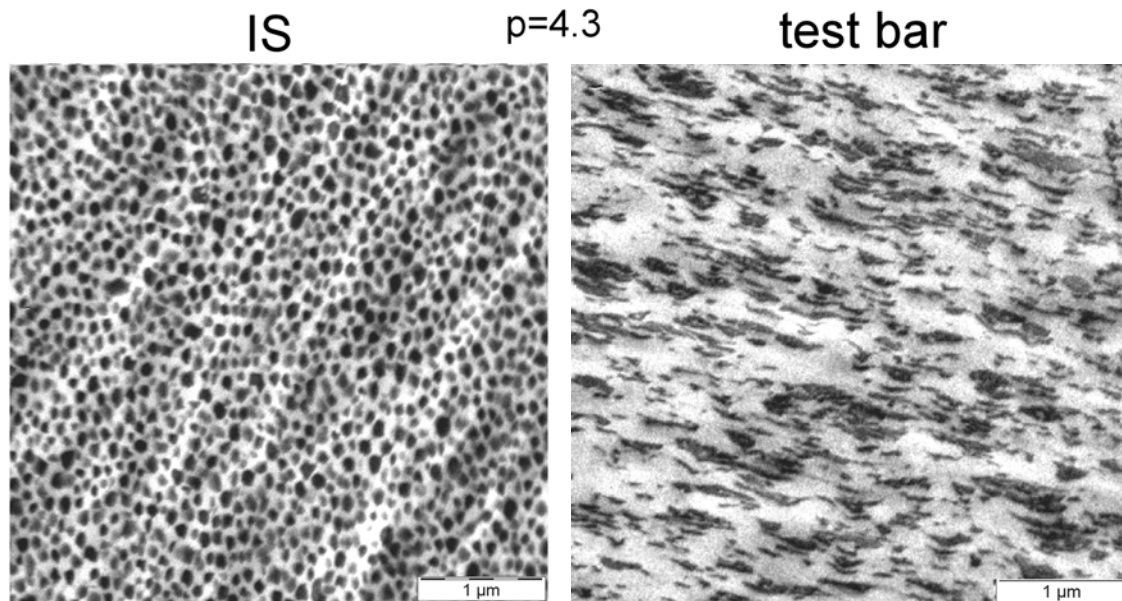


Abb. 7.3. Mizellstrukturen vom Produkt TP114 beim Umsatz $p = 4.3$:
(a) IS, (b) Prüfstab

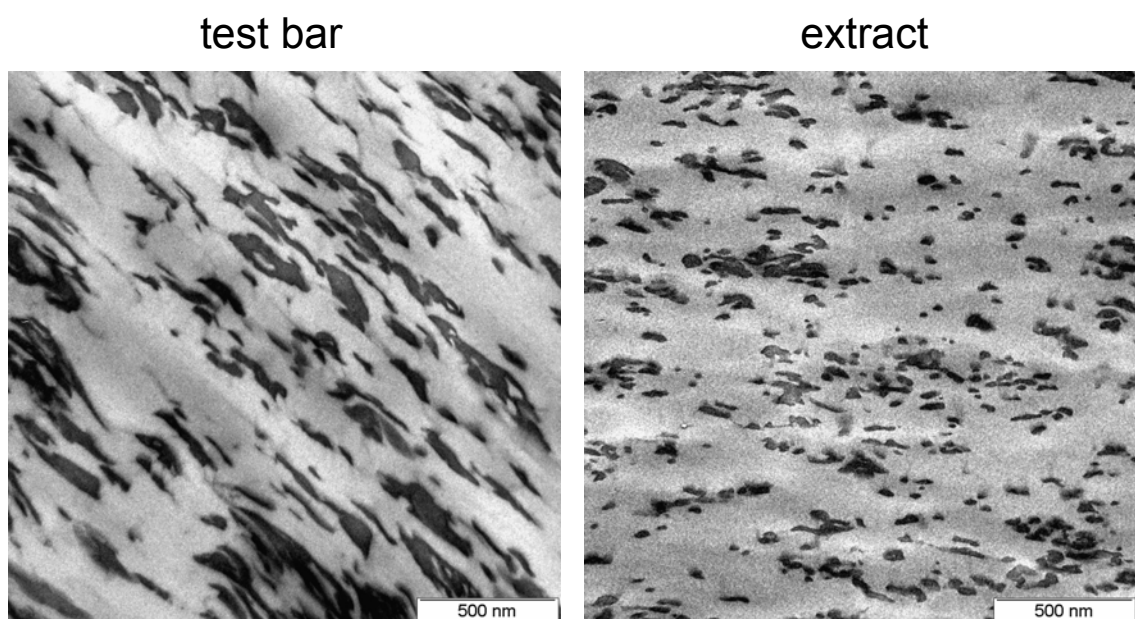


Abb. 7.4. Prüfstab aus Abb. 7.3 vor und nach der hBR-Extraktion

In Variation von Abb. 6.6 und Abb. 6.10 stellt Abb. 7.5 den Unterschied dar: Die IS-Mizellen enthalten noch hBR. Sie sind deshalb weich, was vom Modell der präkavitierten Thermoplaste verlangt wird, da sie Poren simulieren sollen. Sie sind aber zu groß für das Modell. Die Mizellen im Extrakt sind kleiner, aber mangels hBR nicht so weich.

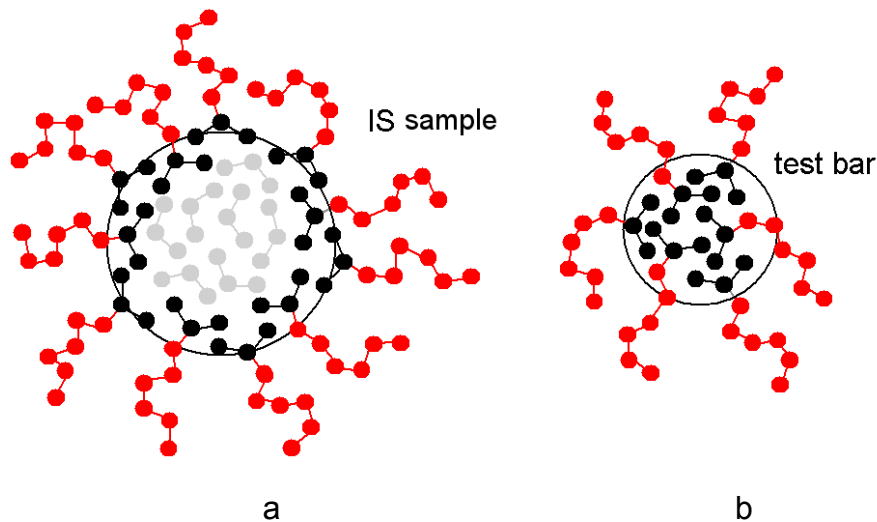
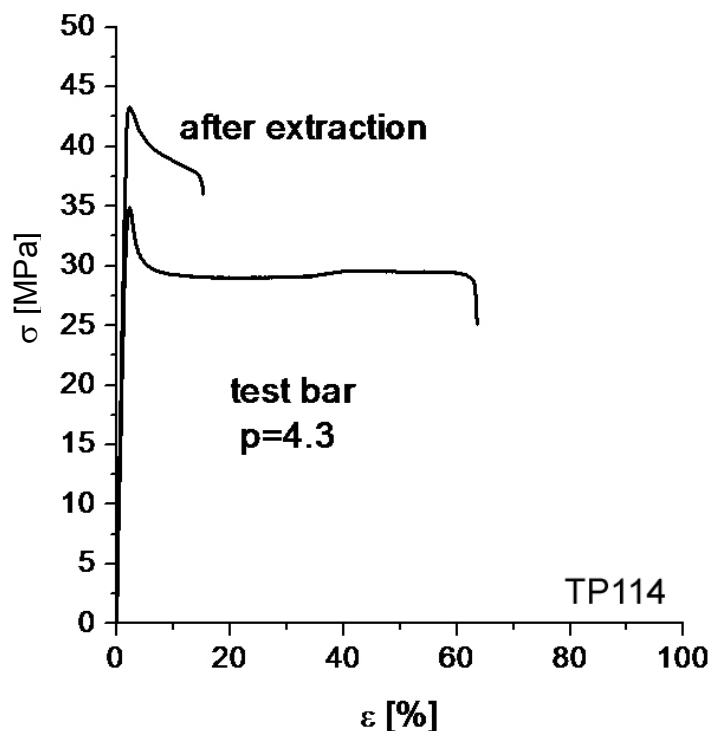


Abb. 7.5. Mizellen (a) in einer IS-Probe und (b) in einem Zugstab, der mit hBR freien Polymer (Extrakt) gespritzt wurde

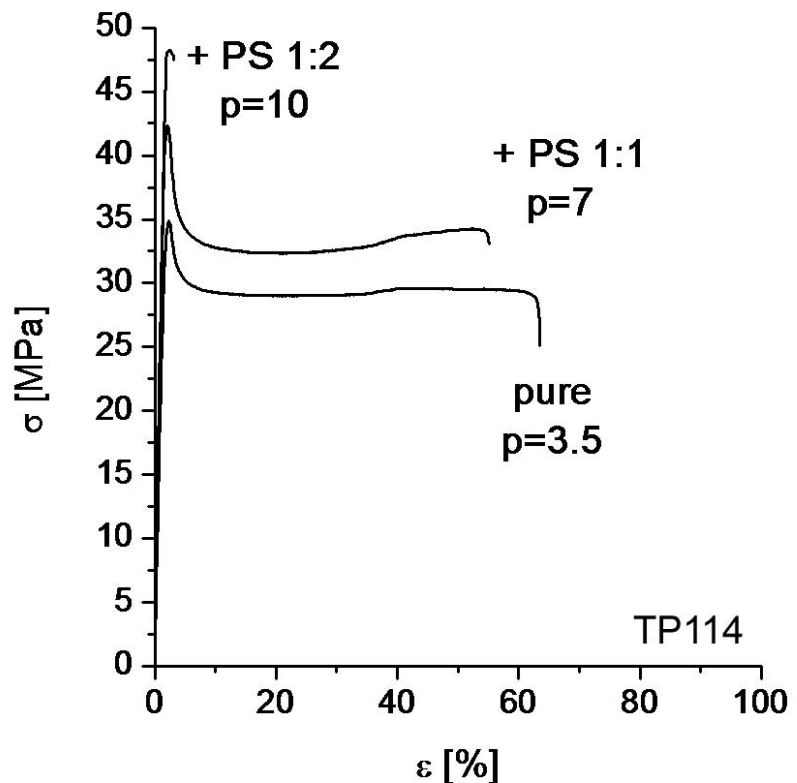
Die Frage war somit, welche Mizellen mehr Festigkeit bringen. Die Antwort in Abb. 7.6 ist eindeutig: Entfernen des hBR versprödet die Struktur. Man muss somit hBR in den Mizellen belassen, sonst werden diese ihrer Rolle als Scheinporen nicht gerecht.

Abb. 7.6.
Zugdehnungskurven
des Prüfstabs aus Abb. 7.4
und dem Stab nach
hBR-Extraktion



Weiterhin wurde geprüft, ob man die Pfropfprodukte mit einem handelsüblichen Polystyrol ($M_w = 180 \text{ kg/mol}$) blenden kann. Durch Zugabe des PS erhöht sich rechnerisch der Umsatzparameter p (Gl. 2.2), wie in Abb. 7.7 angegeben. Etwas unerwartet stellt sich heraus, dass man die schon im Produkt enthaltenen PS-Menge, ohne große Einbußen an Festigkeit, durch Zumischen verdoppeln kann, bevor Versprödung einsetzt.

Abb. 7.7.
Zugdehnungskurven
von Blends des Produkts
TP114 mit PS



Schließlich wurden noch Produkte aus kürzeren BR-Ketten geprüft. In Abb. 7.8 wird der Versuch TP205 mit nur halb so langen BR-Ketten wie im TP096 und TP114 gezeigt. Alle Stäbe stammen von Produkten mit ähnlichem Umsatz p . Man sieht, dass sich die Rezeptur von TP114 am besten bewährte. Zu erwähnen ist dabei allerdings, dass TP096 bei seinem Optimalumsatz von $p = 5.5$ noch viel fester ist (Abb. 7.2). In Abb. 7.9 sind alle drei Typen der Pfropfprodukte bei ihren Optima zusammengestellt, zusammen mit HIPS. Dieses ordnet sich zwanglos in die Reihe ein. Wie man sieht, kann das HIPS von den optimierten Pfropfprodukten aus dieser Arbeit in Härte und Zähigkeit übertroffen werden.

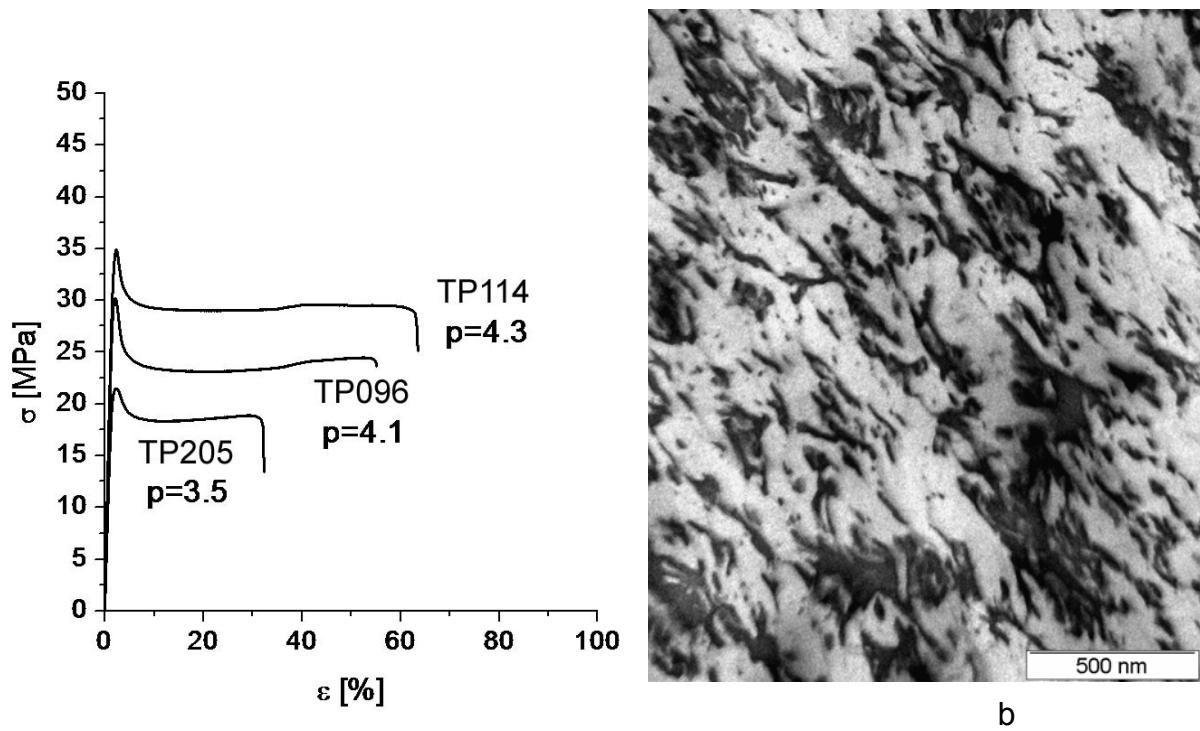
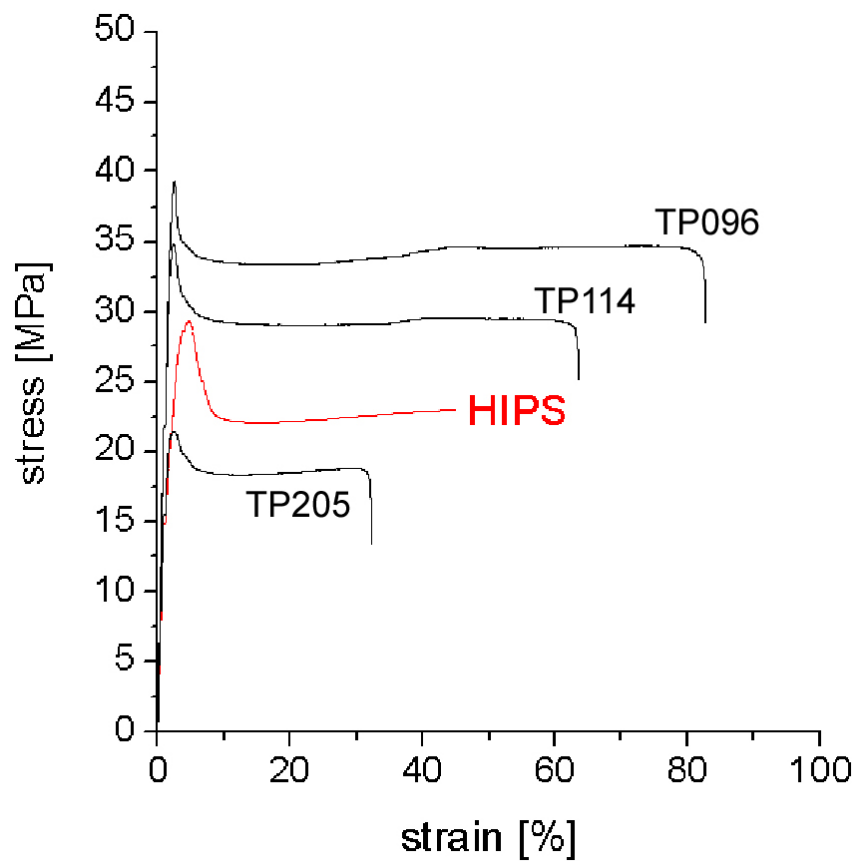


Abb. 7.8. Prüfstab TP205: (a) Zugdehnungskurven, (b) Morphologie im Vergleich mit TP096 und 114

Abb. 7.9.
Zugdehnungskurven
der Produkte TP096,
TP114 und TP205
(alle beim optimalen
Umsatz) sowie HIPS



Man könnte somit durchaus daran denken, den konventionellen HIPS-Prozess so umzustellen, dass Pfropfprodukte des in dieser Arbeit entwickelten Typs entstehen, die nicht mehr auf Salamidomänen, sondern auf Mizellen basieren. Die Industrie wird dies allerdings angesichts des in Abb. 7.9 demonstrierten mäßigen Verbesserungspotentials des neuen Verfahrens sicher nicht tun. Es müsste noch hinzukommen, dass die neuen Pfropfprodukte wunschgemäß transparent sind, also ihrem Namen TTT (Kap. 1.6) entsprechen.

Sie sind bisher aber noch nicht transparent, sondern durchweg opak. Den Vergleich mit Styrolux® halten sie nicht stand. Der Strukturunterschied wird in Abb. 7.10 klar. Die Pfropfprodukte sind noch zu grob strukturiert.

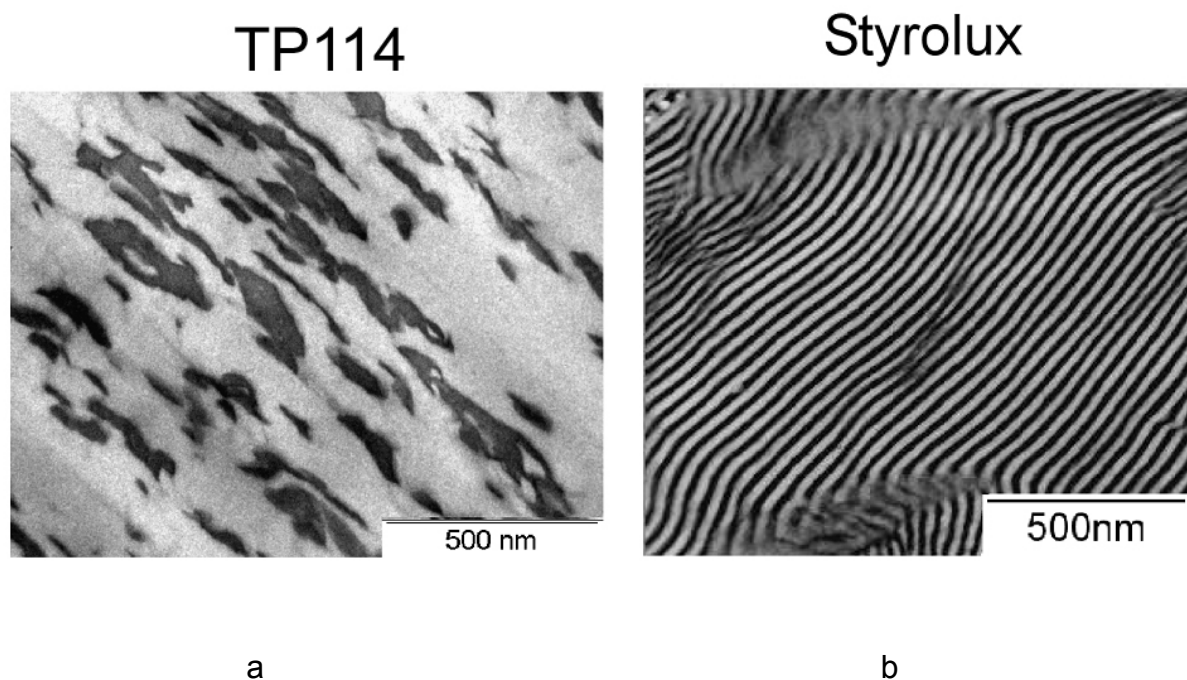
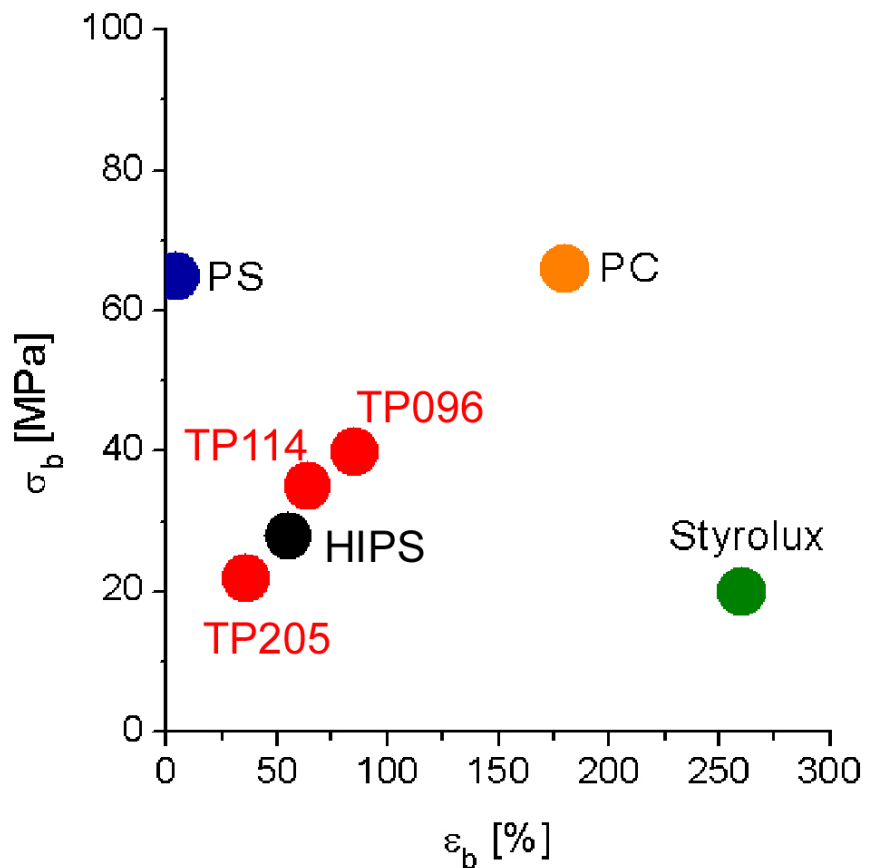


Abb. 7.10. Morphologien des Prüfstabs (a) TP114 im Vergleich mit (b) Styrolux® [86]

In Abb. 7.11 wird der mechanische Vergleich der Pfropfprodukte mit PS, HIPS, Styrolux® und PC gezogen. Sowohl PC als auch Styrolux® sind transparent. PC ist dabei auch noch sehr zugfest. Styrolux® ist viel weicher, aber besonders dehnbar. Mit diesen Extremen können die Pfropfprodukte dieser Arbeit noch nicht konkurrieren.

Abb. 7.11.

Zugfestigkeit σ_b
und Bruchdehnung ε_b
der Pfropfprodukte
mit PS, PC, HIPS
und Styrolux®



Die Pfropfprodukte wurden inzwischen aber weiterentwickelt. In dieser Arbeit, die sich mit Pfropfprodukttypen mit besonders langkettigem PS beschäftigte, stellte sich heraus, dass zwar die mechanischen Eigenschaften verbessert wurden, aber die Transparenz nur annähernd erreicht wurde. Eine Nachfolgearbeit [122] im DKI beschäftigte sich dahingehend mit Pfropfprodukten, die mit kurzkettigem BR und PS hergestellt wurden, beide mit Molmassen von $M_w < 100$ kg/mol. Die damit hergestellten Pfropfprodukttypen sind transparent und können ähnlich weit wie Styrolux® gedehnt werden.

7.2 Versagensverhalten

Das Versagensverhalten der neuen Pfropfprodukte konnte an Filmen und Prüfstäben nicht im Detail erforscht werden, weil man aus ihnen nach mechanischer Schädigung keine stabilen Ultradünnschnitte fertigen konnte. Deshalb wurde die in Kap. 3.5.2 beschriebene Methode angewandt: Ultradünnschnitte wurden auf TEM-Netzchen (Abb. 3.23) deformiert, bis sie versagten (Abb. 3.30). Die Deformation wirkt sich naturgemäß auf ultradünne Schichten anders aus als auf Formkörper. Der Versagensmechanismus des Crazing konnte an den Ultradünnschnitten sichtbar gemacht werden.

In Abb. 7.12 wird zunächst auf ein Problem der Abbildung hingewiesen. Crazes lassen sich nur in unterbelichteten TEM-Aufnahmen gut abbilden (Abb. 7.12a). Bei längerer Belichtung erscheinen dann die Mizellstrukturen (Abb. 7.12b), aber um den Preis, dass die Feinstruktur des Crazes verschwindet. Man muss deshalb Kompromisse eingehen.

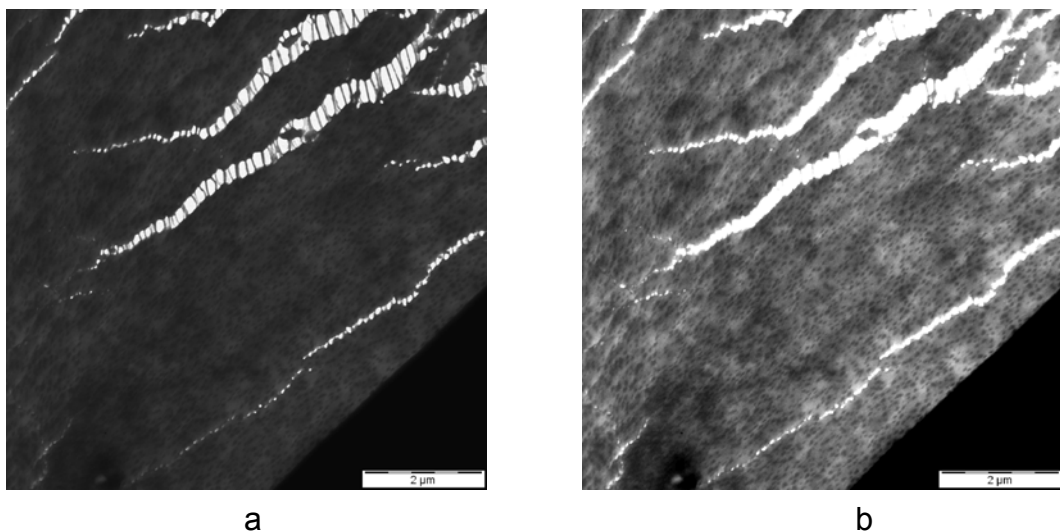


Abb. 7.12. Dünnschnitt mit Crazes, Aufnahme mit unterschiedlicher Aufhellung

In Abb. 7.13 werden Ausschnitte aus Abb. 7.12 gezeigt, die verschiedene Stadien des Crazewachstum belegen. Bei der Geburt oder an den Spitzen eines wachsenden Crazes entsteht eine perforierte Linie aufgerissener BR-Nanomizellen (Abb. 7.13a). Dann verbreitert sich diese Linie, wobei die PS-Stege zwischen den Mizellen zu Fäden (Fibrillen) ausgezogen werden (Abb. 7.13b). Schließlich verbreitert sich der Craze auf eine Skala weit über der Mizellgröße (Abb. 7.13c).

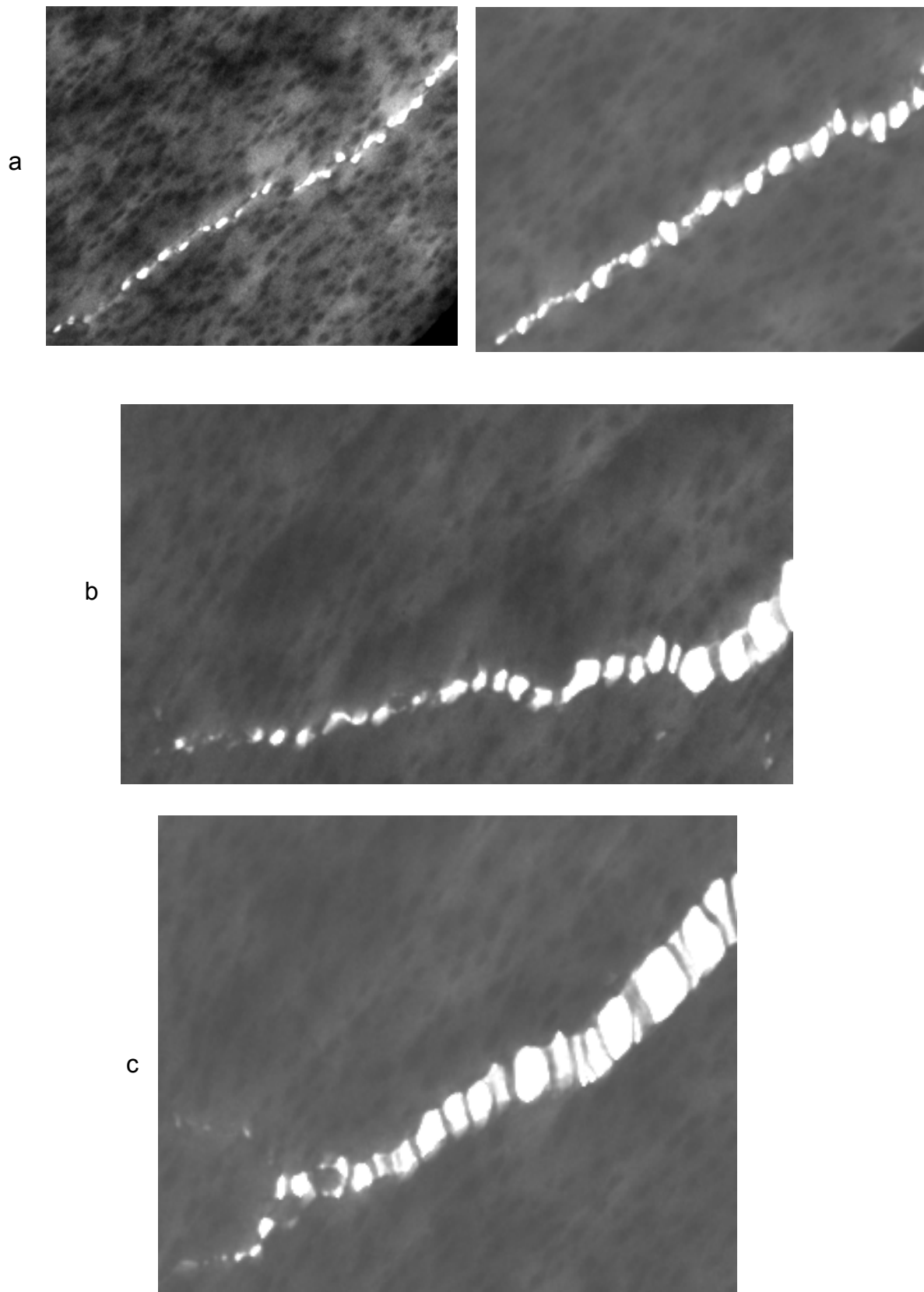


Abb. 7.13. Crazes in den Pfropfprodukten: (a) bei der Geburt, (b) etwas später, schon verbreitert, (c) in voller Breite

Dies entspricht nicht ganz dem *Modell der präkavitierten Thermoplaste*, das an Abb. 1.18c und Abb. 1.25 gezeigt wurde. Der Unterschied zwischen Modell und Beobachtung wird nun erläutert:

- *Abb. 7.14a*: Nach dem Modell muss der Vorgang gemäß Abb. 7.14a ablaufen. Die Zugspannung σ in x-Richtung muss alle PS-Matrixstege zwischen den BR-Mizellen dehnen. Die Probe bleibt dabei vollständig homogen, weil sowohl die PS-Stege als auch die BR-Mizellen gedehnt werden.
- *Abb. 7.14b*: Tatsächlich beweist Abb. 7.13, dass die Spannung zunächst nur eine einzige Querschicht an Mizellen dehnt, und zwar so drastisch, dass die Mizellen aufreißen. Die PS-Matrixstege dieser Querschicht werden dabei durchaus modellkonform gedehnt, aber eben nicht in der ganzen Probe, sondern nur in einem einzigen Querschnitt. Die gedehnten PS-Stege bilden dann die in Abb. 7.13c gut sichtbaren Fibrillen.

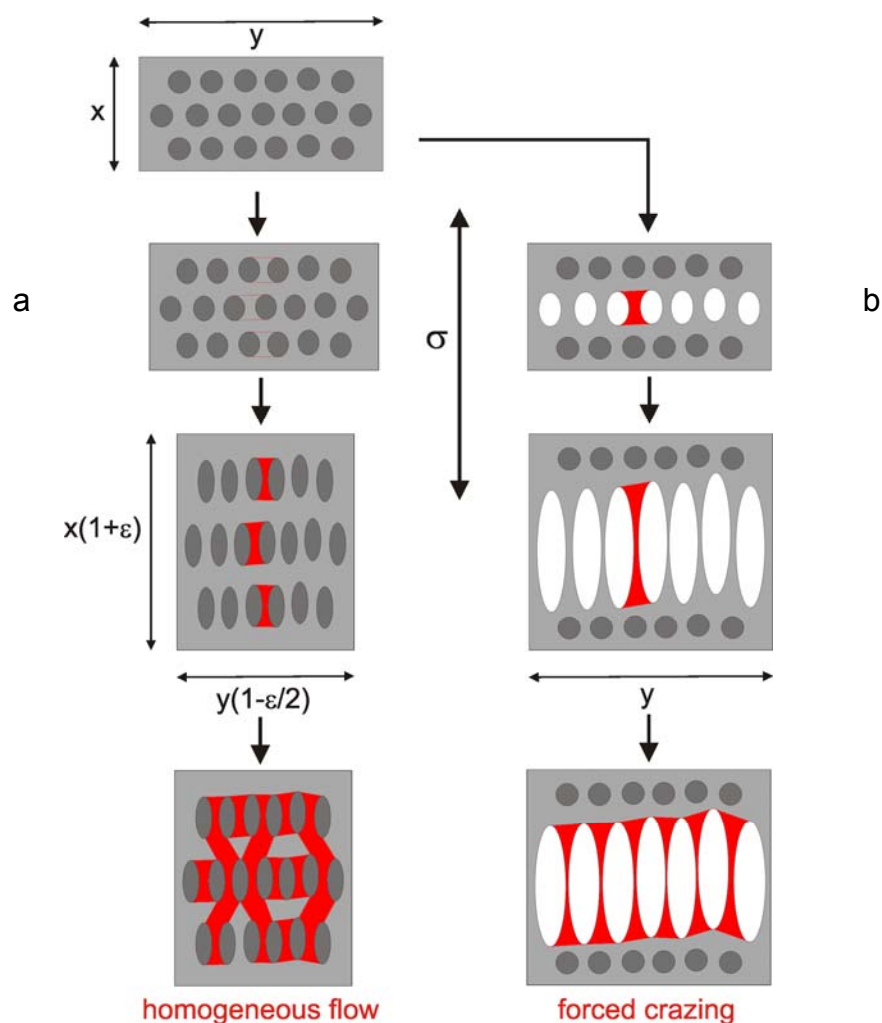


Abb. 7.14. Dehnung und Versagen unter Spannung σ in x-Richtung:
(a) modellkonform, (b) beobachtet

In Abb. 7.15 ist nochmals der Frühzustand des Aufreißens und der Spätzustand des ausgereiften Crazes zu sehen. Die Crazefibrillen waren einmal PS-Stege. Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich das Modell durchaus insofern bewährt, als es homogenes Dehnen der PS-Stege voraussagt, aber nicht wenn dieser Deformationszustand auf die ganze Probe übergreift. Er bleibt immer nur auf einzelne Querschnitte begrenzt. Das Resultat ist genau das Crazing, das vermieden werden sollte.

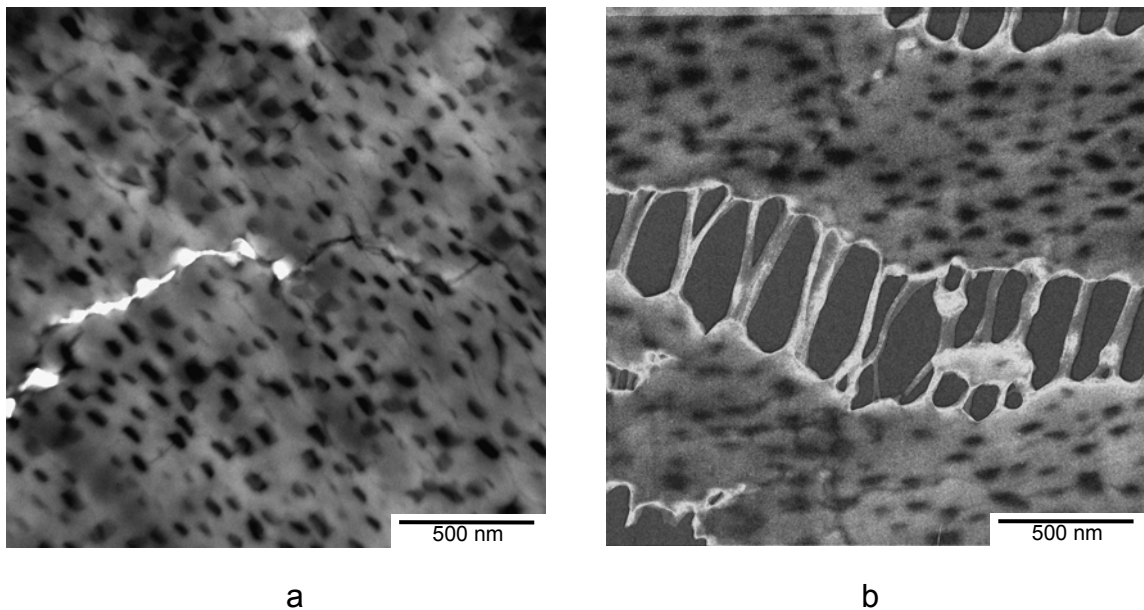


Abb. 7.15. Versagen durch Crazing gemäß der Skizze in Abb. 7.14b

(a) Frühzustand des Aufreißens, (b) Spätzustand, hervorgehobener Kontrast

8 Zusammenfassung

Polystyrol zählt zu den ausgeprägt spröden Thermoplasten. Dass es sich dennoch zu einem großen Standardpolymeren entwickeln konnte, liegt an der Entwicklung des schlagzähen HIPS (high-impact PS). Das HIPS enthält mikrometergroße zelluläre Aggregatdomänen aus Polybutadien (BR), die bei der radikalischen Pfcopolymerisation in BR-Styrol-Lösungen *in situ* entstehen. Diese Domänen, als Salamidomänen bekannt, miniaturisieren die sonst zerstörerischen Crazes, weshalb sich HIPS bei der Deformation duktil verhält. HIPS ist ihrerseits opak. Viele Versuche, duktile und gleichzeitig transparente PS-Derivate herzustellen (TTT = transparent tough thermoplastics), schlugen fehl. An nanostrukturierten Blockcopolymeren wurde dann aber in den neunziger Jahren nachgewiesen, dass man solche TTTs auf der Basis von PS und BR durchaus erzeugen kann. Diese SB-Blockcopolymere erfordern allerdings einen ganz anderen, teureren Herstellungsprozess.

Deshalb wurde in dieser Arbeit der Versuch unternommen, mit einem kaum veränderten HIPS-Prozess nanostrukturierte Pfcopolymerisate herzustellen, die das Eigenschaftsprofil des TTT aufweisen. Anders als bei HIPS-Produkten, die aus langkettigen BR- und kurzkettigen PS-Ketten aufgebaut werden, wurden gezielt Produkte mit der gegenteiligen Architektur, aus kurzkettigem BR und langkettigem PS synthetisiert. Sie bildeten wunschgemäß Nanomizellen in der PS-Matrix. Durch die Ausbildung der Nanomizellen konnte im Gegensatz zu der weit größeren Salamistruktur eine gewisse Transparenz des Produktes erwartet werden.

Die Pfcopolymerisation wurde in allen Details kinetisch und morphologisch analysiert, wobei zu beachten war, dass schon im Reaktor Phasenseparation stattfindet. Beim HIPS bilden sich die Salamidomänen eben wegen dieser *in-situ*-Phasentrennung. Die Pfcopfung wurde dadurch erschwert, dass kurze BR-Ketten naturgemäß weniger leicht PS-Pfcopfäste annehmen als lange. Mit kontinuierlicher Styrol-dosierung gelang dann aber doch ausreichende Pfcopfung. Sie musste so weit getrieben werden, dass die Copolymerketten schließlich aus mehr PS als BR bestanden. Erst dann ordneten sie sich zu Nanomizellen.

Die Studien in dieser Arbeit zur Mizellgröße zeigten, dass unter thermodynamischer Kontrolle sehr kleine Mizellen im Größenbereich von 50 nm herstellbar waren. Diese enthielten, wie bei allen Pfropfcopolymerisationen, noch ungepfropftes BR-Homopolymer. Nach dessen Extraktion entstanden Mizellen von 20-30 nm Größe, allerdings nicht mehr mit sphärischer, sondern mit zylindrischer Form. Modelle zur Duktilität des PS in ultradünnen Schichten besagten, dass diese winzige Größe um 30 nm erreicht werden muss, damit die Pfropfprodukte duktil werden. Die Modelle beruhen auf dem Schlaufennetzwerk des PS, das in so dünnen Schichten zweidimensional wird. Das bedeutet, dass PS an den Oberflächen solcher Schichten beweglicher wird als im Innern. Auch der Vergleich mit den SB-Blockcopolymeren legte nahe, dass die nanoskopischen Strukturen um die Größenordnung von 30 nm sein sollten.

Diese extrem geringe Dicke konnte im Reaktor nie realisiert werden, weil die Scherfelder des Rührers nicht ausreichten die BR-Domänen bis auf ihre Gleichgewichtsgröße zu zerschneiden. Herstellbar waren nur gröbere Mizellen mit ≥ 100 nm Durchmesser. Als die Produkte dem Schmelzverfahren der Extrusion und des Spritzgusses zur Herstellung von Stäben für die mechanische Prüfung unterworfen wurden, änderten sich die Mizellstrukturen überraschend wenig. Die Mizellen blieben auf der Skala von 100 nm. Die Produkte waren deshalb auch nicht transparent, sondern nur transluzent.

Die Prüfstäbe der Pfropfprodukte bewährten sich dann aber mechanisch recht gut. Die Duktilität des konventionellen HIPS wurde deutlich übertroffen. Elektronenmikroskopisch war aber eindeutig zu erkennen, dass der Versagensmechanismus des Mikrocrackings, der auch charakteristisch für das HIPS ist, unverändert wirksam war.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass es gelang, HIPS-ähnliche Produkte mit einer ganz anderen Phasenmorphologie mit verbesserten Zugdehnungsverhalten herzustellen. Die Mechanismen der Morphologieentwicklung und des Versagens wurden aufgeklärt.

Weitere Studienarbeiten am DKI versuchen nun aufgrund diesen Erkenntnissen das System weiter zu optimieren.

Anhang A: Geräte und Software

Verwendete kommerzielle Geräte und Software

GPC

Säulensystem: SDV (3x je 30cm, 8 mm Ø_{innen}, 10⁶Å, 10⁵Å, 10³Å, teilvernetztes Polystyrol); Laufmittel THF, interner Standard: 0,5 % Toluol in THF; Temperatur 35°C; Einwaagen 1-2 mg / ml (je nach zu erwartender Polydispersität der Komponenten); Injektionsvolumen 100 µl; Fluß: 1 ml / min; Detektoren: UV (254 nm), RI; Kalibrationstandards: engverteiltes Polystyrol, engverteiltes Polybutadien, jeweils von PSS, Mainz.

Ultramikrotomie

Ultracut UCT von Leica und FC S von Reichert-Jung

Abschwimmflüssigkeit: Dimethylsulfoxid/Wasser 60/40 [123], [124]

Arbeitstemperatur: -60°C, gekühlt mit flüssigem Stickstoff

Probeneinbettmasse: Epoxidharzkleber (2 Komponenten)

Diamantmesser: Diatome AG, Schweiz

Transmissionselektronenmikroskopie

Zeiss EM 902

Beschleunigungsspannung: 80kV

Reale Punktauflösung: 0,5 nm

Kamerasystem: Slow-scan CCD-Camera, 1k , Szintillator: Phosphor; TRS (Tröndle)

Software

Messdatenauswertung: Origin von OriginLab, Excel von Microsoft

NMR-Auswertung: Specmanager von ACD Labs

GPC Messung und Auswertung: WinGPC von PSS

Bildauswertung: ImageJ (public domain), <http://rsbweb.nih.gov/ij/>

Literaturverwaltung: Zotero (open source), <http://www.zotero.org/>

Programmierung: LabVIEW von National Instruments

Bildbearbeitung: Corel Paint Shop Pro und IrfanView (freeware)

Reaktorsystem

Rührmotor: EUROSTAR power control visc (max. 60 Ncm)

Dosierpumpe: ISMATEC, REGLO-CPF Digital (Antrieb ISM 321C)

Pumpenkopf: RH00 (Hubvolumen: 2.5 - 25 µl ; Fließrate: 0.1 - 45 ml/min)

Heizplatte: RCT basic IKAMAG safety control

Thermostat: IKATRON ETS-D4 fuzzy

Ölbad: Silikonöl AP200 von Wacker

Rührer: Ankerrührer

Reaktor: 500 ml Flachscliffreaktor aus Glas von HWS mit extra abgeflachtem Boden

Thermometer: Greisinger GMH1170

Thermoelement: Typ K (Nickel-Chrom/Nickel Element)

Prüfstäbe

Mikroextruder: DSM Xplore, 5cm³

Spritzguß System: Injection molding system TC.1 von DSM

Zug-Dehnung: Zwick Z020

Rohstoffe:

Polybutadien: 25% in Cyclohexan, Sonderanfertigung von BASF

Styrol: phenolisch stabilisiert, BASF

Initiator: Benzoylperoxid von Merck (Umkristallisation in Chloroform / Methanol)

Anhang B: Eigene Entwicklungen

- Zugmaschine (Abb. B.1) für Kupfernetzchen, plazierbar im Fokus des Bio-kularmikroskops des Ultramikrotoms FC S von Reichert-Jung, Zugkontrolle über Mikrometerschraube.

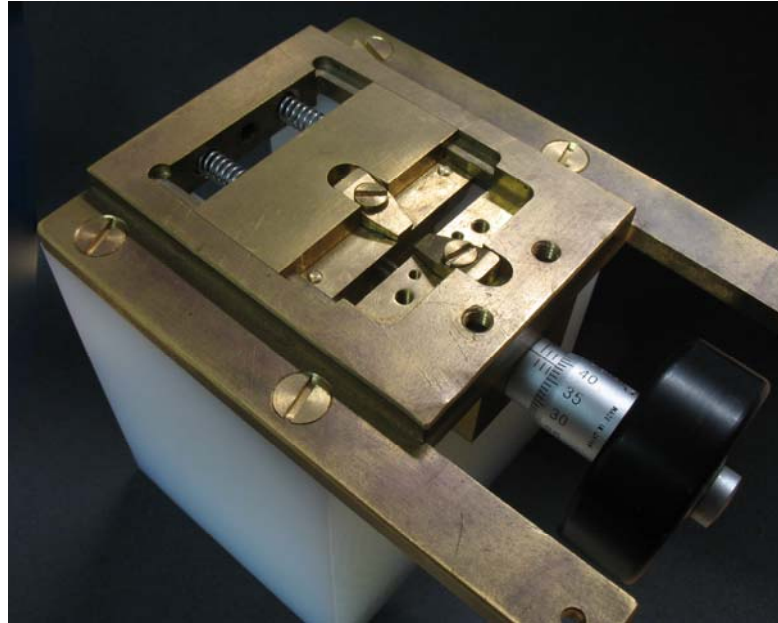


Abb. B.1. Zugmaschine für Kupfernetzchen

- Steuerung und Data Logger für den Rührmotor EUROSTAR power control visc, geschrieben in LabVIEW (Abb. B.2)

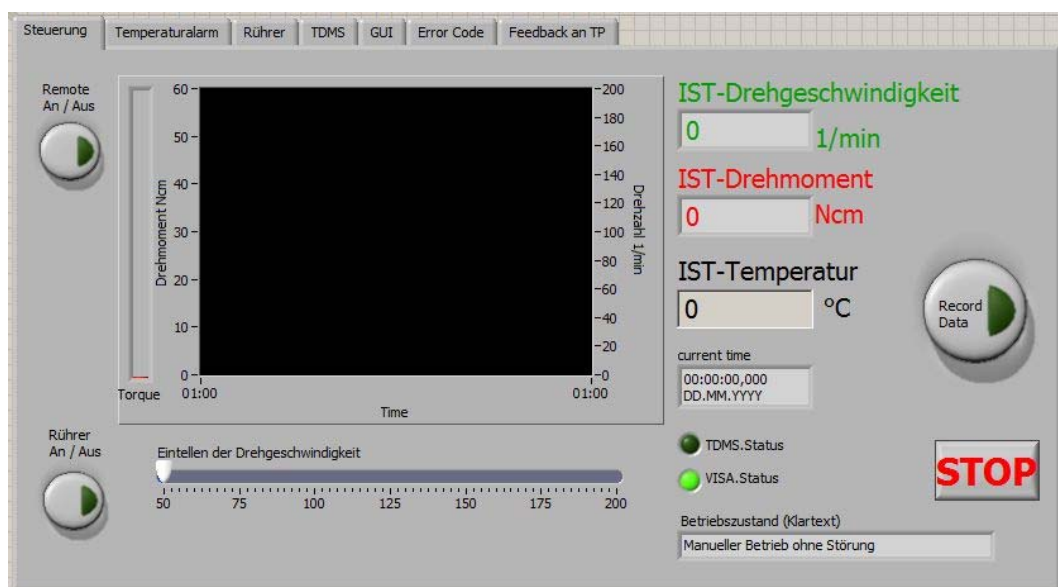


Abb. B.2. LabVIEW GUI des Steuer- und Logger-Programms

- Strömungsbrecher (Abb. B.3): Schräge Durchbohrung des Teflon-Stopfens ermöglicht 2 Freiheitsgrade bei der Ausrichtung des Strömungsbrechers. Temperaturmessung und Monomerzuleitung direkt in der/die Reaktionsmasse. Optimale Inertisierung mit Durchspülung des Reaktors (statt überströmen).

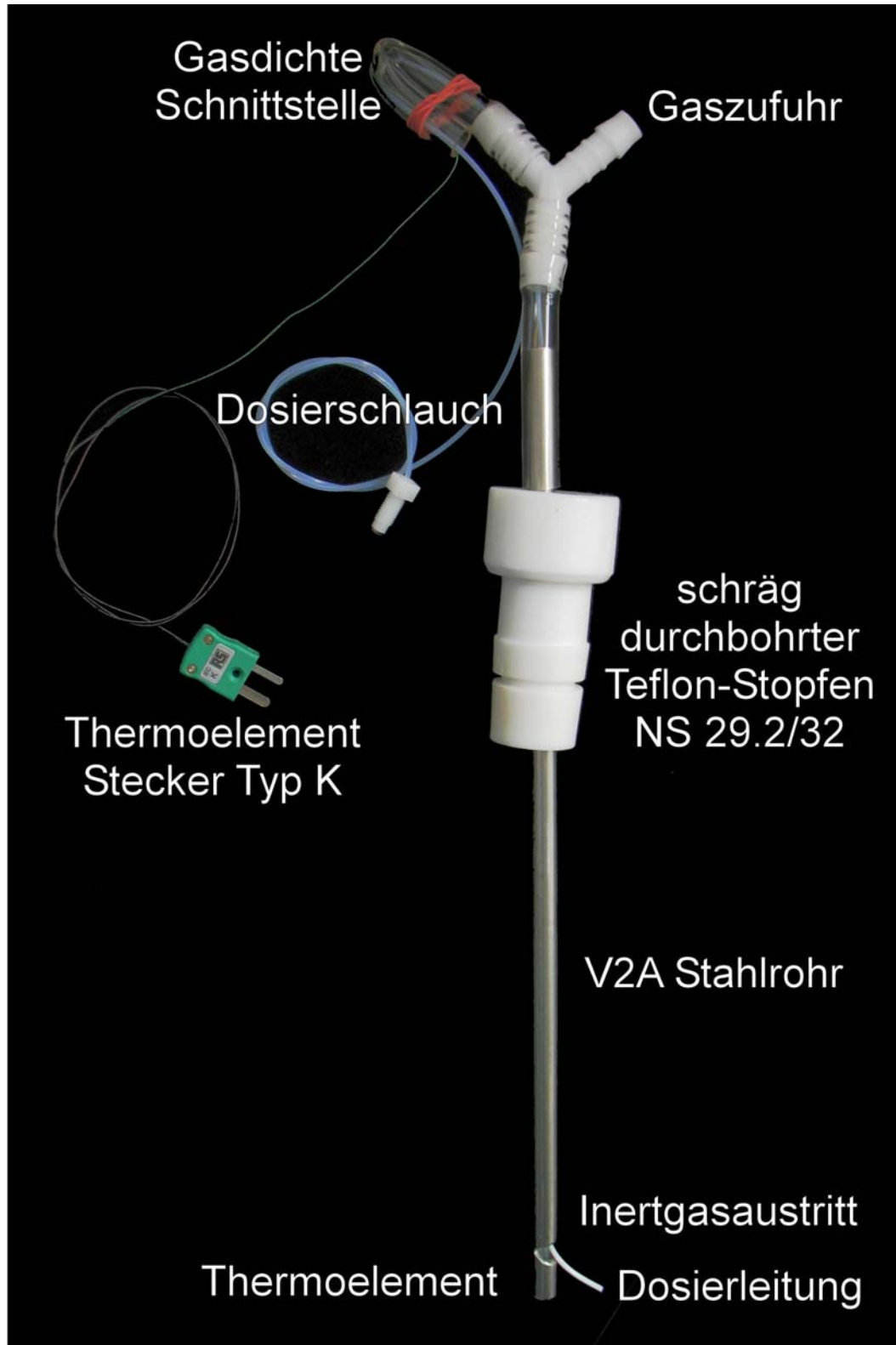


Abb. B.3. Strömungsbrecher

Anhang C: Festigkeitshypothesen

Das mechanische Versagen unter mehrachsigen Spannungszuständen wird durch die Festigkeitshypothesen modelliert. Dabei wird spröder Bruch durch die Normalspannungshypothese beschrieben [125], [126]. Dieser Bruch entsteht auf einer Ebene senkrecht zur Zugbelastung $\alpha = 0$ und wird durch inelastische Querkontraktionszahl $\nu_* = 0$ charakterisiert. Plastisches Fließen mit $\nu_* = 1/2$ wird oft mit dem Modell von TRESCA wiedergegeben [125], [126]. Beim Fließen entstehen die Scherbänder unter dem Winkel $\alpha = 45^\circ$. Das Modell von MOHR-COULOMB verbindet diese beiden Extreme [125], [126]. Mit

$$\nu_* = \frac{1}{2} \tan^2(\alpha) \quad \nu_* \in [0; \frac{1}{2}] \quad \alpha \in [0; \frac{\pi}{4}] \quad (\text{C.1})$$

lässt sich aus der Neigung des Scherbandes auf ν_* zurückzuschließen [127].

Der Winkel in Abb. 1.12 ist kleiner als 45° . Dies deutet die Volumenzunahme bei der Zugbelastung (d.h. keine Inkompressibilität). Aus ν_* lässt sich unterschiedliches Zug-Druckverhalten ableiten [127].

$$\frac{\sigma_-}{\sigma_+} = \frac{1}{2\nu_*} \quad (\text{C.2})$$

Reine Scherung (Abb. C.1) wird durch gleichzeitigen Zug und Druck in zwei senkrechten Richtungen ersetzt [128]. Dieser Spannungszustand ist biaxial.

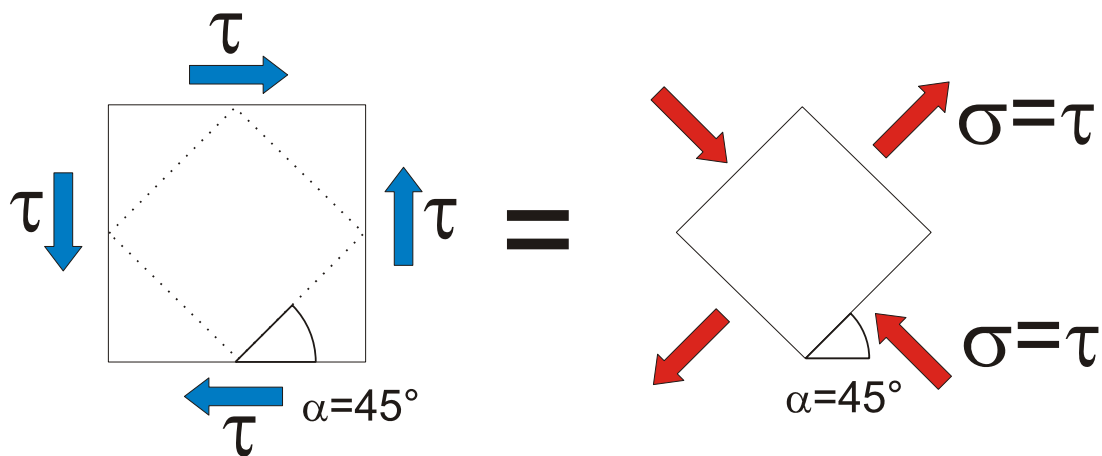


Abb. C.1: Spannungszustände reiner Scherung

Der Spannungszustand eines uniaxialen Zuges wird durch $\sigma_I = \sigma_+$ angegeben.

Wird die maximale Schubspannung betrachtet, die unter dem Winkel von 45° auftritt, entstehen gleichzeitig die Normalspannungen

$$\tau_{\alpha=45^\circ} = \sigma_{\alpha=45^\circ} = \sigma_{\alpha=135^\circ} = \frac{\sigma_I}{2} \quad (\text{C.3})$$

wie in Abb. C.2 dargestellt.

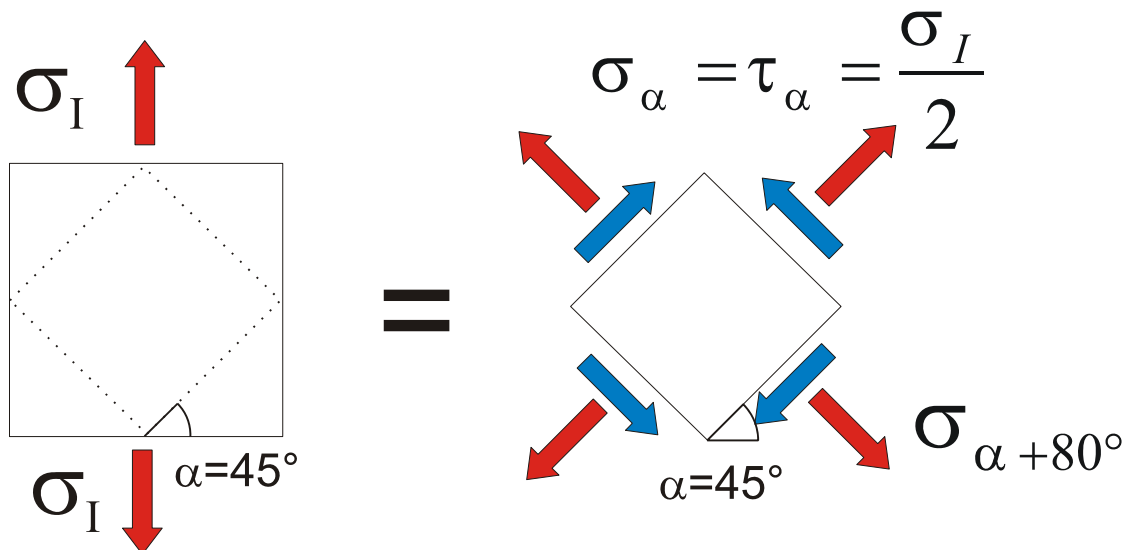


Abb. C.2: Spannungszustände eines uniaxialen Zugs

Die Spannungszustände in Abb. C.1 und Abb. C.2 lassen sich mit einer Festigkeitshypothese vergleichen. Für duktile Materialien wird vor allem das Modell nach VON MISES eingesetzt.

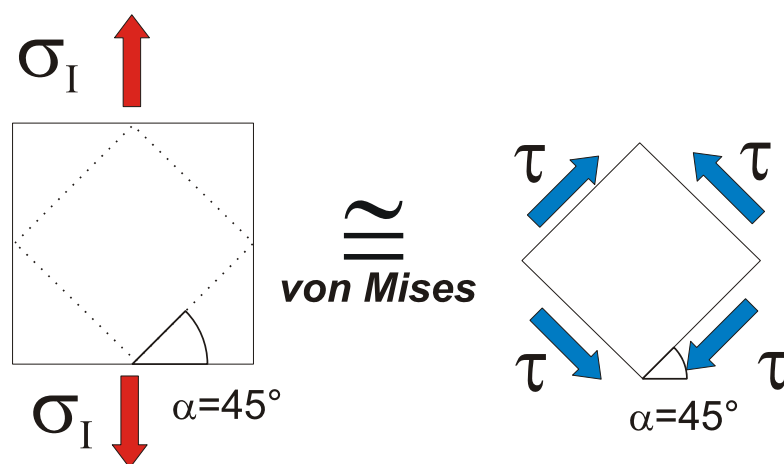


Abb. C3: Festigkeitshypothese nach VON MISES für duktile Materialien

Diese Spannungszustände sind mit

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{3}} \sigma_I \approx 0,577 \sigma_I \quad (\text{C.4})$$

nach dem Modell nach VON MISES äquivalent. Nach dem Modell von TRESCA folgt

$$\tau = \frac{1}{2} \sigma_I \quad (\text{C.5})$$

Literaturverzeichnis

- [1] H. H. Kausch, Hrsg., „Crazing in Polymers“, *Advances in Polymer Science*, Bd. 52/53. Springer, 1983.
- [2] H. H. Kausch, „Crazing in Polymers Vol. 2“, Bd. 91/92. 1990.
- [3] G. H. Michler, *Kunststoff-Micromechanik - Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*. Hanser Fachbuch, 1992.
- [4] G. W. Becker, D. Braun, H. Gausepohl, und R. Gellert, *Kunststoffhandbuch*, 11 Bde. in 17 Tl.-Bdn., Bd.4, *Polystyrol*. Hanser Fachbuch, 1995.
- [5] R. N. Haward, *The physics of glassy polymers; edited by R. N. Haward*. London,: Applied Science Publishers, 1973.
- [6] P. Beahan, M. Bevis, und D. Hull, „Fracture Processes in Polystyrene“, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Bd. 343, Nr. 1635, S. 525-535, Mai. 1975.
- [7] A. Zavaliangos, „Understanding crazed celluloid in our Fountain Pens“, *Crazed Celluloid*. [Online]. Available:
<http://www.kamakurapens.com/Archive/Crazing.html>.
- [8] Ann Seidel, „Kunststoffverbrauch 2005“. [Online]. Available:
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/werkstoff_polystyren/anwendungen/kunststoff/verbrauch.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/werkstoff_polystyren/anwendungen/kunststoff/wirtschaft.vscml.html. [Accessed: 08-Dez-2010].
- [9] C. S. Lin, D. S. Ayre, und C. B. Bucknall, „A Dynamic Mechanical Technique for Detecting Rubber Particle Cavitation in toughened Plastics“, *Journal of Materials Science Letters*, Bd. 17, Nr. 8, S. 669-671, Apr. 1998.
- [10] C. B. Bucknall, A. Karpodinis, und X. C. Zhang, „A model for particle cavitation in rubber-toughened plastics“, *Journal of Materials Science*, Bd. 29, Nr. 13, S. 3377-3383, 1994.
- [11] C. B. Bucknall und A. Marchetti, „A novel hysteresis test for studying crazing and shear yielding in rubber-toughened polymers“, *Polymer Engineering and Science*, Bd. 24, Nr. 8, S. 535-540, 1984.
- [12] A. Lazzeri und C. B. Bucknall, „Applications of a dilatational yielding model to rubber-toughened polymers“, *Polymer*, Bd. 36, Nr. 15, S. 2895-2902, 1995.

- [13] C. B. Bucknall, „Applications of microscopy to the deformation and fracture of rubber-toughened polymers“, *Journal of Microscopy*, Bd. 201, Nr. 2, S. 221-229, 2001.
- [14] C. B. Bucknall, „Blends containing core-shell impact modifiers - Part 1. Structure and tensile deformation mechanisms (IUPAC technical report)“, *Pure and Applied Chemistry*, Bd. 73, Nr. 6, S. 897-912, Juni. 2001.
- [15] C. B. Bucknall und V. L. P. Soares, „Cavitation of rubber particles in high-impact polystyrene: Effects of crosslinking by gamma-irradiation“, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Bd. 42, Nr. 11, S. 2168-2180, 2004.
- [16] C. B. Bucknall, R. Rizzieri, und D. R. Moore, „Detection of incipient rubber particle cavitation in toughened PMMA using dynamic mechanical tests“, *Polymer*, Bd. 41, Nr. 11, S. 4149-4156, Mai. 2000.
- [17] C. B. Bucknall, D. S. Ayre, und D. J. Dijkstra, „Detection of rubber particle cavitation in toughened plastics using thermal contraction tests“, *Polymer*, Bd. 41, Nr. 15, S. 5937-5947, Juli. 2000.
- [18] A. Lazzeri und C. B. Bucknall, „Dilatational bands in rubber-toughened polymers“, *Journal of Materials Science*, Bd. 28, Nr. 24, S. 6799-6808, Jan. 1993.
- [19] C. B. Bucknall und P. Dumbleton, „Effects of loading history on fatigue crack growth in high density polyethylene and toughened poly(methyl methacrylate)“, *Polymer Engineering & Science*, Bd. 27, Nr. 2, S. 110-115, 1987.
- [20] C. Bucknall und I. C. Drinkwater, „Improved etch method for electron-microscopy of ABS polymers“, *Polymer*, Bd. 15, Nr. 4, S. 254-255, 1974.
- [21] J. U. Starke, R. Godehardt, G. H. Michler, und C. Bucknall, „Mechanisms of cavitation over a range of temperatures in rubber-toughened PSAN modified with three-stage core-shell particles“, *Journal of Materials Science*, Bd. 32, Nr. 7, S. 1855-1860, Apr. 1997.
- [22] C. B. Bucknall, „New criterion for craze initiation“, *Polymer*, Bd. 48, Nr. 4, S. 1030-1041, Feb. 2007.
- [23] G. H. Michler und C. B. Bucknall, „New toughening mechanisms in rubber modified polymers“, *Plastics, Rubber and Composites*, Bd. 30, S. 110-115, März. 2001.
- [24] C. B. Bucknall und D. R. Paul, „Notched impact behavior of polymer blends: Part 1: New model for particle size dependence“, *Polymer*, Bd. 50, Nr. 23, S. 5539-5548, Nov. 2009.

- [25] D. S. Ayre und C. B. Bucknall, „Particle cavitation in rubber-toughened PMMA: experimental testing of the energy-balance criterion“, *Polymer*, Bd. 39, Nr. 20, S. 4785-4791, Sep. 1998.
- [26] C. B. Bucknall, „Quantitative approaches to particle cavitation, shear yielding, and crazing in rubber-toughened polymers“, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Bd. 45, Nr. 12, S. 1399-1409, 2007.
- [27] C. B. Bucknall und T. Yoshii, „Relationship between structure and mechanical properties in rubber-toughened epoxy resins“, *British Polymer Journal*, Bd. 10, Nr. 1, S. 53-59, 1978.
- [28] C. B. Bucknall, D. Clayton, und W. Keast, „Rubber toughening of plastics - Part 03: Strain damage in HIPS and HIPS/PPO blends“, *Journal of Materials Science*, Bd. 8, Nr. 4, S. 514-524, Apr. 1973.
- [29] C. Bucknall, D. CLAYTON, und W. KEAST, „Rubber toughening of plastics - Part 02: Creep mechanisms in HIPS/PPO blends“, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, Bd. 7, Nr. 12, S. 1443-1453, 1972.
- [30] R. N. Haward und C. Bucknall, „The provision of toughness in one and two phase polymers“, *Pure & Appl. Chem.*, Bd. 46, Nr. 2-4, S. 227-238, 1976.
- [31] „Ferestre antiglont - unii romani se simt in Vestul Salbatic“. [Online]. Available: <http://www.apropo.ro/wow/ferestre-antiglont-unii-romani-se-simt-in-vestul-salbatic-5448823>. [Accessed: 07-März-2011].
- [32] A. M. Donald und E. J. Kramer, „Craze microstructure and molecular entanglements in polystyrene-poly(phenylene oxide) blends“, *Polymer*, Bd. 23, Nr. 3, S. 461-465, März. 1982.
- [33] S. Wu, „Chain structure and entanglement“, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Bd. 27, Nr. 4, S. 723-741, 1989.
- [34] S. Wu, „Control of intrinsic brittleness and toughness of polymers and blends by chemical structure: A review“, *Polymer International*, Bd. 29, Nr. 3, S. 229-247, 1992.
- [35] G. H. Michler, H. H. Kausch, und R. Adhikari, „Modeling of Thin Layer Yielding in Polymers“, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Bd. 45, Nr. 5, S. 727 - 739, Okt. 2006.
- [36] R. J. M. Smit, W. A. M. Brekelmans, und H. E. H. Meijer, „Prediction of the mechanical behavior of nonlinear heterogeneous systems by multi-level finite element modeling“, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Bd. 155, Nr. 1-2, S. 181-192, März. 1998.

- [37] R. J. M. Smit, W. A. M. Brekelmans, und H. E. H. Meijer, „Prediction of the large-strain mechanical response of heterogeneous polymer systems: local and global deformation behaviour of a representative volume element of voided polycarbonate“, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Bd. 47, Nr. 2, S. 201-221, Feb. 1999.
- [38] R. J. M. Smit, W. A. M. Brekelmans, und H. E. H. Meijer, „Predictive modelling of the properties and toughness of polymeric materials Part I Why is polystyrene brittle and polycarbonate tough?“, *Journal of Materials Science*, Bd. 35, Nr. 11, S. 2855-2867, Juni. 2000.
- [39] R. J. M. Smit, W. A. M. Brekelmans, und H. E. H. Meijer, „Predictive modelling of the properties and toughness of polymeric materials Part II Effect of microstructural properties on the macroscopic response of rubber-modified polymers“, *Journal of Materials Science*, Bd. 35, Nr. 11, S. 2869-2879, Juni. 2000.
- [40] R. J. M. Smit, W. A. M. Brekelmans, und H. E. H. Meijer, „Predictive modelling of the properties and toughness of polymeric materials Part III Simultaneous prediction of micro- and macrostructural deformation of rubber-modified polymers“, *Journal of Materials Science*, Bd. 35, Nr. 11, S. 2881-2892, Juni. 2000.
- [41] T. Chan, A. Donald, und E. Kramer, „Film thickness effects on craze micromechanics“, *Journal of Materials Science*, Bd. 16, Nr. 3, S. 676-686, März. 1981.
- [42] S. Wu, „Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends“, *Polymer Engineering & Science*, Bd. 30, Nr. 13, S. 753-761, 1990.
- [43] P. Beahan, M. Bevis, und D. Hull, „The morphology of crazes in polystyrene“, *Philosophical Magazine*, Bd. 24, Nr. 192, S. 1267, 1971.
- [44] M. C. M. van der Sanden, H. E. H. Meijer, und P. J. Lemstra, „Deformation and toughness of polymeric systems: 1. The concept of a critical thickness“, *Polymer*, Bd. 34, Nr. 10, S. 2148-2154, 1993.
- [45] T. Hashimoto, M. Shibayama, und H. Kawai, „Domain-Boundary Structure of Styrene-Isoprene Block Copolymer Films Cast from Solution. 4. Molecular-Weight Dependence of Lamellar Microdomains“, *Macromolecules*, Bd. 13, Nr. 5, S. 1237-1247, 1980.

- [46] L. E. Govaert, H. G. H. van Melick, und H. E. H. Meijer, „Prediction of brittle-to-ductile transitions in polystyrene“, *Polymer*, Bd. 44, Nr. 2, S. 457-465, Jan. 2003.
- [47] B. J. Schmitt, „Polymerlegierungen – Struktur, Morphologie, Eigenschaften“, *Angewandte Chemie*, Bd. 91, Nr. 4, S. 286-309, 1979.
- [48] T. Hashimoto, M. Fujimura, und H. Kawai, „Domain-Boundary Structure of Styrene-Isoprene Block Copolymer Films Cast from Solutions. 5. Molecular-Weight Dependence of Spherical Microdomains“, *Macromolecules*, Bd. 13, Nr. 6, S. 1660-1669, Nov. 1980.
- [49] T. Hashimoto, A. Todo, H. Itoi, und H. Kawai, „Domain-Boundary Structure of Styrene-Isoprene Block Copolymer Films Cast from Solutions. 2. Quantitative Estimation of the Interfacial Thickness of Lamellar Microphase Systems“, *Macromolecules*, Bd. 10, Nr. 2, S. 377-384, März. 1977.
- [50] F. S. Bates, C. V. Berney, und R. E. Cohen, „Microphase structure of solvent-cast diblock copolymers and copolymer-homopolymer blends containing spherical microdomains“, *Macromolecules*, Bd. 16, Nr. 7, S. 1101-1108, Juli. 1983.
- [51] E. Helfand und Z. R. Wasserman, „Block Copolymer Theory. 5. Spherical Domains“, *Macromolecules*, Bd. 11, Nr. 5, S. 960-966, Sep. 1978.
- [52] K. Dalnoki-Veress, „Chain Entanglement in Thin Freestanding Polymer Films“, *Physical Review Letters*, Bd. 94, Nr. 12, S. 127801, Apr. 2005.
- [53] C. Y. Ryu, J. Ruokolainen, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, und S. F. Hahn, „Chain Architecture Effects on Deformation and Fracture of Block Copolymers with Unentangled Matrices“, *Macromolecules*, Bd. 35, Nr. 6, S. 2157-2166, März. 2002.
- [54] A. M. Donald und E. J. Kramer, „Effect of molecular entanglements on craze microstructure in glassy polymers“, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Bd. 20, Nr. 5, S. 899-909, 1982.
- [55] M. C. M. van der Sanden, H. E. H. Meijer, und T. A. Tervoort, „Deformation and toughness of polymeric systems: 2. Influence of entanglement density“, *Polymer*, Bd. 34, Nr. 14, S. 2961-2970, 1993.
- [56] M. C. M. van der Sanden und H. E. H. Meijer, „Ultimate toughness of amorphous polymers“, *Macromolecular Symposia*, Bd. 75, S. 115-115, 1993.

- [57] M. C. M. van der Sanden und H. E. H. Meijer, „Deformation and toughness of polymeric systems: 3. Influence of crosslink density“, *Polymer*, Bd. 34, Nr. 24, S. 5063-5072, Dez. 1993.
- [58] M. C. M. van der Sanden, L. G. C. Buijs, F. O. de Bie, und H. E. H. Meijer, „Deformation and toughness of polymeric systems: 5. A critical examination of multilayered structures“, *Polymer*, Bd. 35, Nr. 13, S. 2783-2792, Juni. 1994.
- [59] M. C. M. van der Sanden und H. E. H. Meijer, „Deformation and toughness of polymeric systems: 4. Influence of strain rate and temperature“, *Polymer*, Bd. 35, Nr. 13, S. 2774-2782, Juni. 1994.
- [60] M. C. M. van der Sanden, J. M. M. de Kok, und H. E. H. Meijer, „Deformation and toughness of polymeric systems: 7. Influence of dispersed rubbery phase“, *Polymer*, Bd. 35, Nr. 14, S. 2995-3004, Juli. 1994.
- [61] M. C. M. van der Sanden und H. E. H. Meijer, „Deformation and toughness of polymeric systems: 6. Critical thickness of diluted entanglement networks“, *Polymer*, Bd. 35, Nr. 14, S. 2991-2994, Juli. 1994.
- [62] H. E. H. Meijer, R. W. Venderbosch, J. G. P. Goossens, und P. J. Lemstra, „Processing of Thermoplastic Polymers Using Reactive Solvents“, *High Performance Polymers*, Bd. 8, Nr. 1, S. 133 -167, März. 1996.
- [63] B. J. P. Jansen, S. Rastogi, H. E. H. Meijer, und P. J. Lemstra, „Rubber-Modified Glassy Amorphous Polymers Prepared via Chemically Induced Phase Separation. 3. Influence of the Strain Rate on the Microscopic Deformation Mechanism“, *Macromolecules*, Bd. 32, Nr. 19, S. 6283-6289, 1999.
- [64] H. E. H. Meijer, „Predictive modeling of properties like toughness of polymeric materials, from empirism towards design of microstructures“, presented at the European Polymer Federation Congress, 2001.
- [65] B. J. P. Jansen, S. Rastogi, H. E. H. Meijer, und P. J. Lemstra, „Rubber-Modified Glassy Amorphous Polymers Prepared via Chemically Induced Phase Separation. 2. Mode of Microscopic Deformation Studied by in-Situ Small-Angle X-ray Scattering during Tensile Deformation“, *Macromolecules*, Bd. 34, Nr. 12, S. 4007-4018, Juni. 2001.
- [66] B. J. P. Jansen, S. Rastogi, H. E. H. Meijer, und P. J. Lemstra, „Rubber-Modified Glassy Amorphous Polymers Prepared via Chemically Induced Phase Separation. 1. Morphology Development and Mechanical Properties“, *Macromolecules*, Bd. 34, Nr. 12, S. 3998-4006, Juni. 2001.

- [67] H. E. H. Meijer und L. E. Govaert, „Multi-Scale Analysis of Mechanical Properties of Amorphous Polymer Systems“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Bd. 204, Nr. 2, S. 274-288, 2003.
- [68] L. E. Govaert, H. G. H. van Melick, O. F. J. T. Bressers, J. M. J. den Toonder, und H. E. H. Meijer, „A micro-indentation method for probing the craze-initiation stress in glassy polymers“, *Polymer*, Bd. 44, Nr. 8, S. 2481-2491, Apr. 2003.
- [69] H. E. H. Meijer und L. E. Govaert, „Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties“, *Progress in Polymer Science*, Bd. 30, Nr. 8-9, S. 915-938, 2005.
- [70] C. Tufano, G. W. M. Peters, und H. E. H. Meijer, „Confined Flow of Polymer Blends“, *Langmuir*, Bd. 24, Nr. 9, S. 4494-4505, Mai. 2008.
- [71] R. Bagheri und R. A. Pearson, „The use of microvoids to toughen polymers“, *Polymer*, Bd. 36, Nr. 25, S. 4883-4885, 1995.
- [72] D. S. Fryer u. a., „Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer Films on Interfacial Energy and Thickness“, *Macromolecules*, Bd. 34, Nr. 16, S. 5627-5634, Juli. 2001.
- [73] O. K. C. Tsui, T. P. Russell, und C. J. Hawker, „Effect of Interfacial Interactions on the Glass Transition of Polymer Thin Films“, *Macromolecules*, Bd. 34, Nr. 16, S. 5535-5539, Juli. 2001.
- [74] F. Xie u. a., „Effect of Low Surface Energy Chain Ends on the Glass Transition Temperature of Polymer Thin Films“, *Macromolecules*, Bd. 35, Nr. 5, S. 1491-1492, Feb. 2002.
- [75] O. K. C. Tsui und H. F. Zhang, „Effects of Chain Ends and Chain Entanglement on the Glass Transition Temperature of Polymer Thin Films“, *Macromolecules*, Bd. 34, Nr. 26, S. 9139-9142, Dez. 2001.
- [76] J. S. Sharp und J. A. Forrest, „Free Surfaces Cause Reductions in the Glass Transition Temperature of Thin Polystyrene Films“, *Physical Review Letters*, Bd. 91, Nr. 23, S. 235701, Dez. 2003.
- [77] W. Rong, Z. Fan, Y. Yu, H. Bu, und M. Wang, „Influence of entanglements on glass transition of atactic polystyrene“, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Bd. 43, Nr. 16, S. 2243-2251, 2005.
- [78] K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, C. Murray, C. Gigault, und J. R. Dutcher, „Molecular weight dependence of reductions in the glass transition temperature of thin, freely standing polymer films“, *Physical Review E*, Bd. 63, Nr. 3, S. 031801, Feb. 2001.

- [79] J. A. Forrest und J. Mattsson, „Reductions of the glass transition temperature in thin polymer films: Probing the length scale of cooperative dynamics“, *Physical Review E*, Bd. 61, Nr. 1, S. R53, Jan. 2000.
- [80] T. Kajiyama, K. Tanaka, und A. Takahara, „Surface Molecular Motion of the Monodisperse Polystyrene Films“, *Macromolecules*, Bd. 30, Nr. 2, S. 280-285, Jan. 1997.
- [81] D. S. Fryer, P. F. Nealey, und J. J. de Pablo, „Thermal Probe Measurements of the Glass Transition Temperature for Ultrathin Polymer Films as a Function of Thickness“, *Macromolecules*, Bd. 33, Nr. 17, S. 6439-6447, 2000.
- [82] J. Jancar u. a., „Current issues in research on structure-property relationships in polymer nanocomposites“, *Polymer*, Bd. 51, Nr. 15, S. 3321-3343, Juli. 2010.
- [83] L. Corté und L. Leibler, „Analysis of polymer blend morphologies from transmission electron micrographs“, *Polymer*, Bd. 46, Nr. 17, S. 6360-6368, Aug. 2005.
- [84] E. W. Weisstein, „Random Close Packing -- from Wolfram MathWorld“. [Online]. Available: <http://mathworld.wolfram.com/RandomClosePacking.html>. [Accessed: 08-Dez-2010].
- [85] K. Knoll und N. Niessner, „Styrolux and Styroflex - From transparent high impact polystyrene to new thermoplastic elastomers - Syntheses, applications and blends with other styrene based polymers“, *Macromolecular Symposia*, Bd. 132, S. 231-243, Juli. 1998.
- [86] R. Adhikari, „Correlations Between Molecular Architecture, Morphology and Deformation Behaviour of Styrene/Butadiene Block Copolymers and Blends“, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2001.
- [87] A. Echte, F. Haaf, und J. Hambrecht, „Fünf Jahrzehnte Polystyrol - Chemie und Physik einer Pioniersubstanz im Überblick“, *Angewandte Chemie*, Bd. 93, Nr. 4, S. 372-388, 1981.
- [88] A. Echte, „Teilchenbildung bei der Herstellung von kautschukmodifiziertem Polystyrol“, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, Bd. 58, Nr. 1, S. 175-198, 1977.
- [89] H. Gausepohl und V. Warzelhan, „Polystyrol und Styrolcopolymere“, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, Bd. 244, Nr. 1, S. 17-41, 1997.
- [90] J. U. Schierholz und G. P. Hellmann, „In situ graft copolymerisation: salami morphologies in PMMA/EP blends: part I“, *Polymer*, Bd. 44, Nr. 7, S. 2005-2013, März. 2003.

- [91] G. E. Molau und H. Keskkula, „Heterogeneous polymer systems. IV. Mechanism of rubber particle formation in rubber-modified vinyl polymers“, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, Bd. 4, Nr. 6, S. 1595-1607, 1966.
- [92] W. A. Ludwico und S. L. Rosen, „The kinetics of two-phase bulk polymerization. I. Monomer and initiator distribution“, *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 19, Nr. 3, S. 757-768, 1975.
- [93] M. Fischer und G. P. Hellmann, „Block-graft copolymers on the basis of a styrene-butadiene diblock copolymer“, *Polymer*, Bd. 37, Nr. 20, S. 4547-4554, Sep. 1996.
- [94] M. Fischer und G. P. Hellmann, „On the Evolution of Phase Patterns during the High-Impact-Modified Polystyrene Process“, *Macromolecules*, Bd. 29, Nr. 7, S. 2498-2509, März. 1996.
- [95] D. Braun, M. Fischer, und A. Kozera, „Bigraft terpolymers with polybutadiene backbone and styrene as well as methyl methacrylate grafts“, *European Polymer Journal*, Bd. 32, Nr. 6, S. 791-800, Juni. 1996.
- [96] D. Braun, M. Fischer, und G. P. Hellman, „Block-graft copolymers as compatibilizers in polymer blends“, *Polymer*, Bd. 37, Nr. 17, S. 3871-3877, Aug. 1996.
- [97] D. Braun, M. Fischer, und G. P. Hellmann, „Influencing the Morphology of Polymer Blends through Graft Copolymers“, *Macromolecular Symposia*, Bd. 83, S. 77-91, 2004.
- [98] G. P. Hellmann, M. Dietz, und M. Fischer, „The architecture of compatibilizing copolymers in blends“, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, Bd. 35, Nr. 3, S. 477, 1996.
- [99] F. Röthemeyer und F. Sommer, *Kautschuktechnologie*. Hanser Fachbuch, 2006.
- [100] B. Vollmert, „Strukturprinzipien, Polymersynthesen I“, in *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Bd. I, V Bd., E. Vollmert Verlag Karlsruhe, 1979.
- [101] J. P. Fischer, „Kinetik der radikalischen Pffropfung von Styrol auf Polybutadiene“, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, Bd. 33, Nr. 1, S. 35-74, 1973.
- [102] B. M. E. Van Der Hoff, „Reactions between peroxide and diolefins, I. & EC Product Research & Development 2, 273 (1963)“, *Rubber Chem Technol*, Bd. 38, S. 560, 1965.

- [103] G. Soto u. a., „Bulk polymerization of styrene in the presence of polybutadiene: Effect of initiator type and prepolymerization conditions on particle morphology“, *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 92, Nr. 3, S. 1397-1412, 2004.
- [104] J. C. Bevington, B. J. Hunt, und J. Warburton, „Effects of stabilized radicals upon polymerizations initiated by benzoyl peroxide“, *Polymer*, Bd. 44, Nr. 12, S. 3469-3475, Juni. 2003.
- [105] S. Marque u. a., „Evolution of the partition coefficients of peroxide initiators during the synthesis of high-impact polystyrene“, *e-Polymers*, Bd. 10, S. 1-10, 2004.
- [106] A. Brydon, G. M. Burnett, und G. G. Cameron, „Free-radical grafting of monomers to polydienes. I. Effect of reaction conditions on grafting of styrene to polybutadiene“, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, Bd. 11, Nr. 12, S. 3255-3269, 1973.
- [107] A. Brydon, G. M. Burnett, und G. G. Cameron, „Free-radical grafting of monomers to polydienes. II. Kinetics and mechanism of styrene grafting to polybutadiene“, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, Bd. 12, Nr. 5, S. 1011-1021, 1974.
- [108] D. C. Sundberg, „Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. II. Grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto *cis*-polybutadiene using AIBN initiator in solution polymerization“, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Bd. 33, Nr. 15, S. 2551-2570, 1995.
- [109] D. C. Sundberg, „Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. III. Grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto *cis*-polybutadiene using benzoyl peroxide initiator in solution polymerization“, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Bd. 33, Nr. 15, S. 2571-2586, 1995.
- [110] D. C. Sundberg, „Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. IV. Grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto vinyl-polybutadiene using benzoyl peroxide and AIBN initiators in solution polymerization.“, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Bd. 33, Nr. 15, S. 2587-2603, 1995.

- [111] G. Smets, J. Roovers, und W. V. Humbeek, „Influence of the initiator on the grafting of polyvinyl polymers“, *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 5, Nr. 14, S. 149-152, 1961.
- [112] C.-T. Lin, „Studies on the graft polymerizations of styrene and methyl methacrylate to hydroxyl terminated polybutadiene“, *Journal of Polymer Research*, Bd. 2, Nr. 2, S. 127-132, Apr. 1995.
- [113] K. Hatada und T. Kitayama, *NMR spectroscopy of polymers*. Springer, 2004.
- [114] J. Brandrup, E. H. Immergut, und E. A. Grulke, *Polymer Handbook, 2 Volumes Set*, 4th Aufl. Wiley-Interscience, 2003.
- [115] J. A. Blanchette und L. E. Nielsen, „Characterization of graft polymers“, *Journal of Polymer Science*, Bd. 20, Nr. 95, S. 317-326, 1956.
- [116] Y. Mori, Y. Minoura, und M. Imoto, „Vinyl polymerization. XXII. Determination of length and numbers of grafted branches of polystyrene on natural rubber“, *Die Makromolekulare Chemie*, Bd. 25, Nr. 1, S. 1-6, 1958.
- [117] L. C. Sawyer, D. T. Grubb, und G. F. Meyers, *Polymer Microscopy*. New York, NY: Springer New York, 2008.
- [118] H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, und J. I. Kroschwitz, „Electron Microscopy“, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering: Volume 5, Dielectric Heating to Embedding*, 2nd Aufl., Wiley-Interscience, 1986, S. 644-687.
- [119] G. H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers*. Springer Berlin / Heidelberg, 2008.
- [120] S. L. Flegler, J. W. Heckmann, und K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford, 1995.
- [121] C. Maestrini, M. Merlotti, M. Vighi, und E. Malaguti, „Second phase volume fraction and rubber particle size determinations in rubber-toughened polymers: A simple stereological approach and its application to the case of high impact polystyrene“, *Journal of Materials Science*, Bd. 27, Nr. 22, S. 5994-6016, Nov. 1992.
- [122] G. Passas-Lagos, „Transparentes schlagzähes Polystyrol aus der radikalischen Polymerisation“, Diplomarbeit, Technischen Universität Darmstadt, 2011.
- [123] D. H. Rasmussen und A. P. MacKenzie, „Phase Diagram for the System Water-Dimethylsulphoxide“, *Nature*, Bd. 220, Nr. 5174, S. 1315-1317, Dez. 1968.

- [124] Z.-W. Yu und P. J. Quinn, „Dimethyl sulphoxide: A review of its applications in cell biology“, *Bioscience Reports*, Bd. 14, Nr. 6, S. 259-281, Dez. 1994.
- [125] Beljaev, N. M., *Strength of materials*. Mir Publ., Moscow, 1979.
- [126] D. Gross und T. Seelig, *Bruchmechanik - Mit einer Einführung in die Mikromechanik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [127] Kolupaev, V.A., Bolchoun, A., und Altenbach, H., „Aktuelle Trends beim Einsatz von Festigkeitshypothesen“, *Konstruktion*, Nr. 5, S. 59-66, 2009.
- [128] V. I. Feodosiev, *Festigkeitslehre*. Verlag Nauka, Moskau, 1970.

Lebenslauf

Name:	Thomas Portl geboren in Bensheim
Eltern	Herbert Portl, Dipl.-Ing. Karin Portl, Kauffrau
Schulbildung	1980 – 1984 Wingertsbergschule in Lorsch 1984 – 1993 Starkenburg-Gymnasium in Heppenheim 07/1993 Abitur
Studium	10/1993 – 04/2002 Technische Universität Darmstadt 09/1996 Vordiplom 10/2001 – 03/2002 Diplomarbeit 04/2002 Diplomhauptprüfung Abschluss: Dipl.-Ing.
Dissertation	12/2002 – 03/2011 unter Leitung von Prof. Dr. M. Rehahn am Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

